

УДК 662.612

ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ОЧИЩЕННЯ ДИМОВИХ ГАЗІВ ДЛЯ ТВЕРДОПАЛИВНИХ КОТЛІВ ТЕПЛОЕЛЕКТРОЦЕНТРАЛЕЙ

^{1,2} С. В. Горянойhorianoisv@gmail.com

ORCID: 0000-0001-9484-6768

^{1,3} І. А. Вольчин, д-р техн. наукvolchyn@gmail.com

ORCID: 0000-0002-5388-4984

¹ Інститут теплоенергетичних технологій НАН України, 04070, Україна, м. Київ, вул. Андріївська, 19

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 03056, Україна, м. Київ, пр. Берестейській, 37

³ Національний університет харчових технологій, 01033, Україна, м. Київ, вул. Володимирська, 68

У статті проаналізовано шляхи задоволення вимог сучасного екологічного законодавства України й Європейського Союзу щодо обмеження викидів забруднюючих речовин від великих і середніх спалювальних установок стосовно твердопаливних парових котлів комунальних і промислових теплоелектроцентралей (ТЕЦ) України. Розглянуто екологічні вимоги й технології очищення димових газів твердопаливних котлів від основних забруднюючих речовин, а саме твердих частинок, діоксиду сірки й оксидів азоту, проведено аналіз ефективності, переваг і обмежень для впровадження цих технологій на теплоелектроцентралі. Акцентовано на тому, що існуючий стан газоочисного обладнання, введеного в експлуатацію більше п'ятдесяти років тому, не відповідає чинним екологічним вимогам, а отже, нагальним є питання реконструкції та модернізації наявних і спорудження нових газоочисних установок. Доведено, що застосування тканинних, електростатичних фільтрів і мокрих скрубєрів із трубою Вентурі дозволить задовольнити вимоги європейських директив щодо граничних значень викиду пилу, а найбільш раціональним рішенням буде використання наявних мокрих скрубєрів із трубою Вентурі, якими оснащена переважна більшість ТЕЦ, шляхом істотного збільшення питомої витрати рідини на зрошення. Для уловлення газоподібних забруднюючих речовин перспективним напрямком є використання амонійних реагентів для високоефективної десульфуризації і отримання як продукту сіркоочищення сульфату амонію, що виступає мінеральним добривом, та відновлення оксидів азоту до молекулярного азоту. Використання водного розчину амоніаку в мокрому скрубєрі з трубою Вентурі дасть змогу одночасно уловлювати в одному пристрої летку золу і діоксид сірки. Для зниження викидів оксидів азоту на котлах ТЕЦ доцільним із точки зору інвестиційних затрат і просторових умов визнається застосування методу селективного некаталітичного відновлення.

Ключові слова: паровий котел, димові гази, труба Вентурі, тверді частинки, діоксид сірки, амоніак, оксиди азоту.

Вступ

Актуальність проблеми очищення димових газів від забруднюючих речовин підвищується з кожним роком у зв'язку з посиленням вимог щодо охорони навколишнього природного середовища й здоров'я людини. Підвищення рівня забруднення повітря, викликане діяльністю промислових підприємств, електростанцій та транспортних засобів, вимагає ефективних технологій для зменшення викидів шкідливих компонентів, таких як діоксид сірки, оксиди азоту і тверді частинки. Одним з основних джерел забруднення визнається діяльність об'єктів енергетичного сектору, які працюють на викопному паливі, зокрема вугіллі. На рис. 1 представлено схему світового виробництва електроенергії станом на 2018 рік [1]. Із рисунка видно, що 61% світової електроенергії вироблявся з викопного палива, у тому числі і з вугілля [1].

Спалювання вугілля призводить до утворення великої кількості викидів, серед яких особливу увагу приділяють твердим частинкам, діоксиду сірки й оксидам азоту, які є основними забруднюючими речовинами.



Рис. 1. Основні джерела світового виробництва електроенергії [1]

Динаміку зниження світових викидів діоксиду сірки й оксидів азоту при виробництві електроенергії в період між 1990–2019 роками наведено на рис. 2 і рис. 3 [1]. Кожного року викиди цих забруднюючих речовин зменшуються. Це пов'язано з розробленням нових і покращенням існуючих технологій очищення димових газів. Рушійною силою для цього є посилення вимог до зниження викидів забруднюючих речовин.

В Україні викиди забруднюючих речовин в теплоенергетиці регулюються наказом Мінприроди № 309 від 27.06.2006 [2] про нормативи гранично допустимих викидів забруднюючих речовин від стаціонарних джерел (загальний випадок) і наказом Мінекології № 62 від 16.02.2018 [3] щодо становлення технологічних нормативів допустимого викиду для теплосилових (спалювальних) установок номінальною тепловою потужністю більше 50 МВт. У табл. 1 і 2 наведені норми викидів для різних викидів забруднюючих речовин.

У табл. 2 наведено технологічні нормативи допустимого викиду для існуючих спалювальних установок, які для подальшої тривалої роботи мають пройти модернізацію основного й газоочисного обладнання.

Після підписання Угоди про асоціацію у 2014 р. Україна, зокрема, взяла на себе зобов'язання до 2030 р. вийти на виконання вимог Директиви 2010/75 «Про промислові викиди» [4] стосовно обмеження викидів на великих спалювальних установках номінальною тепловою потужністю не менше 50 МВт (табл. 3) і Директиви 2015/2193/ЄС «Про обмеження викидів у повітря певних забруднюючих речовин від середніх спалювальних установок» [5] номінальною тепловою потужністю від 1 до 50 МВт (табл. 4).

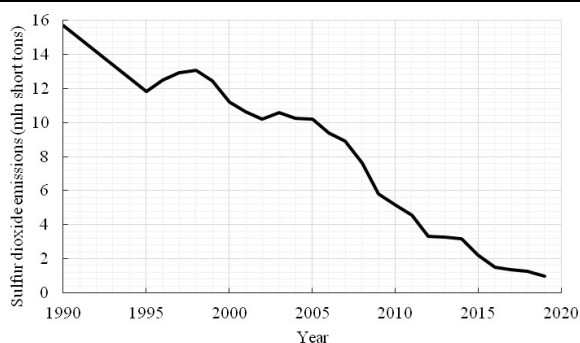


Рис. 2. Щорічні викиди діоксиду сірки (1990–2019 рр.) [1]

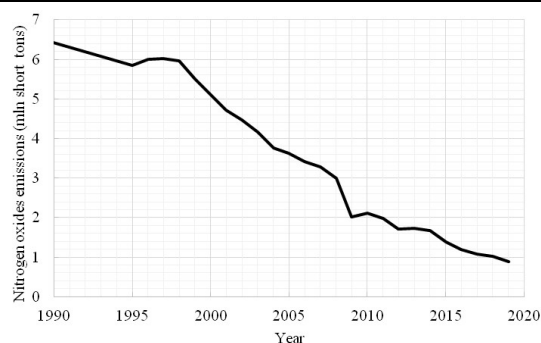


Рис. 3. Щорічні викиди оксидів азоту (1990–2019 рр.) [1]

Таблиця 1. Нормативи гранично допустимих викидів (наказ № 309) [2]

Тип забруднюючих речовин	Масова витрата, г/год	Норматив гранично допустимих викидів, мг/м ³
Тверді частинки, диференційовані за складом	> 500	50
	≤ 500	150
Діоксид і триоксид сірки у перерахунку на діоксид сірки	≥ 5000	500
Оксиди азоту у перерахунку на діоксид азоту	≥ 5000	500

Таблиця 2. Технологічні нормативи викидів забруднюючих речовин для модернізованих теплосилових установок (наказ № 62) [3]

Тип забруднюючих речовин	Номінальна теплова потужність установки (P), МВт	Технологічний норматив, мг/м ³
Діоксид сірки	50 ≤ P ≤ 100	400
	100 < P ≤ 300	250
	300 < P	200
Оксиди азоту	50 ≤ P ≤ 100	300
	100 < P	200
Тверді частинки, недиференційовані за складом	50 ≤ P ≤ 100	30
	100 < P ≤ 300	25
	300 < P	20

Таблиця 3. Граничні значення викидів для існуючих спалювальних установок згідно з Директивою 2010/75/ЄС [4]

Тип забруднюючих речовин	Номінальна теплова потужність установки (P), МВт	Граничні значення викидів, мг/нм ³	
		Тверде паливо	Біомаса
Діоксид сірки	$50 \leq P \leq 100$	400	200
	$100 < P \leq 300$	250	200
	$300 < P$	200	200
Оксиди азоту	$50 \leq P \leq 100$	300	300
	$100 < P \leq 300$	200	250
	$300 < P$	200	200
Тверді частинки, диференційовані за складом	$50 \leq P \leq 100$	30	30
	$100 < P \leq 300$	25	20
	$300 < P$	20	20

Таблиця 4. Граничні значення викидів для існуючих середніх спалювальних установок згідно з Директивою 2015/2193/ЄС [5]

Тип забруднюючих речовин	Номінальна теплова потужність установки (P), МВт	Технологічний норматив, мг/м ³	
		Тверде паливо	Біомаса
Діоксид сірки	$1 \leq P \leq 5$	1100	200
	$5 < P$	400	200
Оксиди азоту	$1 \leq P \leq 5$	650	650
	$5 < P$	650	650
Тверді частинки, диференційовані за складом	$1 \leq P \leq 5$	50	50
	$5 < P$	30	30

В Україні твердопаливні котлоагрегати представлені на комунальних і промислових ТЕЦ, наприклад, ТЕЦ цукрових заводів, яких зараз в Україні 29. У табл. 5 наведено обсяг викидів від комунальних ТЕЦ України станом на 2019 рік [6].

Відомо, що в країнах Європейського Союзу будівництво нових котлів та газоочисних установок фінансувалося за рахунок додаткового податку й тарифу на електричну енергію для населення і промисловості. У нашій країні статтею 243 Податкового кодексу України [7] передбачена ставка податку за викиди забруднюючих речовин. Так, за 1 тону викидів забруднюючих речовин, зокрема, за оксиди азоту, слід сплатити 2574,43 грн,

за сірчистий ангідрид – 2574,43 грн, за тверді частинки – 96,99 грн. Сума екологічного податку, сплаченого всіма комунальними українськими ТЕЦ, що працюють на твердому паливі, відповідно до табл. 5 становила близько 123 млн грн, або ж 5,2 млн доларів (за курсом долара станом на 30.12.2019 р.). Це абсолютно не покриває витрат на спорудження нових газоочисних установок. Проте підвищення тарифів екологічного податку напряду вплине на вартість електро- й теплоенергії. Однак автори статті не розглядають питання підвищення тарифів екологічного податку, а натомість зосереджуються на вирішенні технологічних питань зниження викидів забруднюючих речовин від теплоелектроцентралей.

Беручи це до уваги, перед теплоенергетиками постає питання: яким чином при модернізації існуючих котлоагрегатів досягти рівня європейських граничних значень викидів забруднюючих речовин. Особливо це актуально для теплоелектроцентралей, які мають виробляти електричну енергію і постачати теплову енергію для комунальних і промислових потреб. Парові котли комунальних ТЕЦ мають паропроодуктивність від 110 до 230 т/год, що відповідає умовам застосування наказу № 62, а на промислових ТЕЦ – паропроодуктивністю до 40 т/год, що відповідає умовам Директиви 2015/2193/ЄС. Ці котли були виготовлені в 50-60-і роки ХХ ст., коли основним екологічним аспектом роботи енергетичного сектору було видалення твердих частинок, тому вони оснащені переважно мокрими скруберами з трубою Вентурі і мали проектну ефективність пиловидалення близько 97%, що при вхідній запиленості 30 г/нм³ відповідає вихідній концентрації пилу 900 мг/нм³. На котлах із циклонною паливною 2-ї черги Черкаської ТЕЦ взагалі були встановлені батарейні циклони, які майже не вловлюють частинки пилу

Таблиця 5. Обсяг викидів найбільших комунальних ТЕЦ України (2019) [6]

ТЕЦ	SO ₂ , тонн	NO _x , тонн	PM, тонн
Калуська	10599	612	2354
Чернігівська	5782	1305	1869
Дарницька	4572	2131	2665
Черкаська	4488	7804	3626
Харківська-2	3241	1258	2817
Миронівська	2753	454	219
Краматорська	1966	685	1891
Сумська	598	345	829
Загальна кількість	33999	14594	16270

розміром менше 10 мкм. В останні роки на Дарницькій ТЕЦ на двох котлах встановлено 2 нових електрофільтри з ефективністю вище 99,5%. Усе інше пилоочисне обладнання вимагає модернізації або заміни. На ТЕЦ цукрових заводів для видалення частинок золи використовують батарейні циклони або рукавні фільтри (нові). Систем сірко- й азотоочищення на котлах ТЕЦ не встановлено.

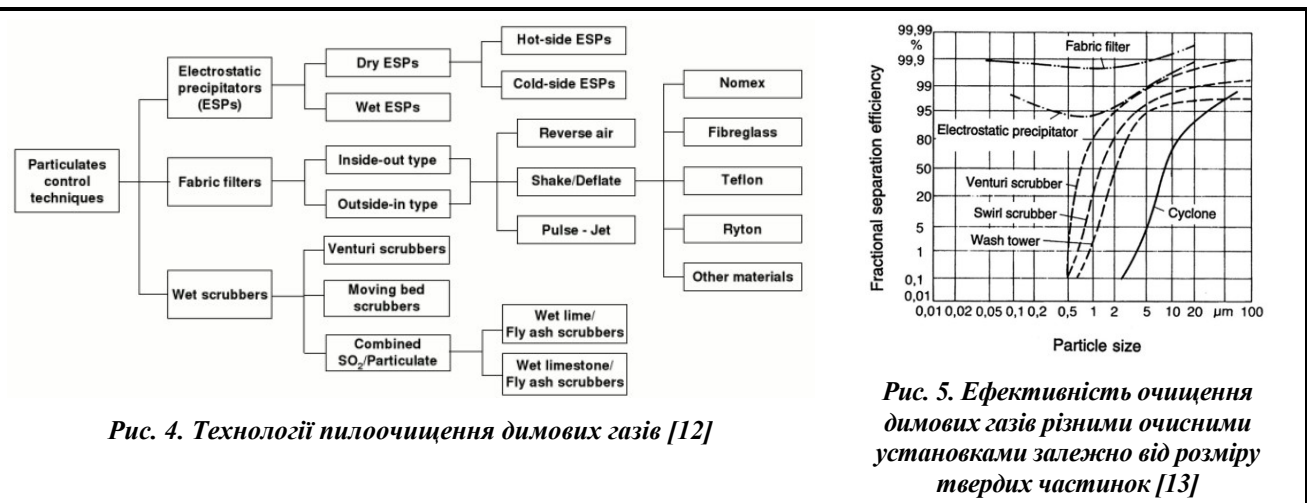
Метою даної статті є огляд сучасних методів очищення димових газів від твердих частинок, діоксиду сірки й оксидів азоту, аналіз їх ефективності, переваг і обмежень, а також визначення основних тенденцій і можливості їх впровадження при модернізації теплоелектроцентралей України.

Тверді частинки: вплив і методи зниження викиду

Тверді частинки утворюються внаслідок термічного розкладення мінеральної складової палива й є результатом неповного згоряння його органічної частини. Ці частинки класифікуються за розмірами, що визначають здатність проникати в організм. У великих концентраціях тверді частинки можуть спричинити респіраторні захворювання, алергії, серцево-судинні захворювання [8], іноді можуть призводити до виникнення раку легень [9–11].

Промислові технології пилоочищення димових газів наведено на схемі, зображеній на рис. 4 [12].

Основними апаратами знепилення в теплоенергетиці є тканинні (рукавні) фільтри, циклони, електростатичні фільтри й мокрі скрубери. Різні технології мають неоднакову ефективність уловлення залежно від розміру твердих частинок, як показано на рис. 5 [13].



Найбільш ефективними з точки зору уловлення частинок розміром менше 1 мкм вважаються тканинні фільтри. Вони високоефективні як для грубих, так і для дрібних частинок. Очищення відбувається за рахунок проходження запиленого газового потоку через фільтрувальний рукав. Основними механізмами при цьому є пряме перехоплення, інерційне зіткнення й дифузія [14].

Перевагами тканинних фільтрів визнаються висока ефективність уловлювання в широкому діапазоні; гнучкість, що забезпечується наявністю різних фільтруючих матеріалів; широкий діапазон продуктивності (160–8000000 м³/год); прийнятні робочі перепади тиску і вимоги до потужності; здатність працювати з різними твердими матеріалами. До недоліків тканинних фільтрів можна віднести високий гідравлічний опір (до 1800 Па), велику площу, яку вони займають, можливість роботи лише із сухими димовими газами, що передбачає їх попереднє сушіння, недовговічність й робота в певному температурному діапазоні [14]. Строк роботи тканинних фільтрів залежить від виду матеріалу, з якого вони виготовлені, умов й інтенсивності експлуатації, методу очищення.

Використання високоефективних повітряних фільтрів із текстильно-металоорганічної основи [15, 16] забезпечить мікропористість такого матеріалу й міцну адгезію. Як металоорганічна основа можуть застосовуватися матеріали з металевим центрами з Al(III) [15] та Zr(IV) [15, 16] із функціональними групами [16]. Такі повітряні фільтри можуть використовуватися повторно, що є позитивним з точки зору експлуатаційних витрат. Застосування нановолокон із деякими добавками для виготовлення фільтрувальних матеріалів можуть бути функціональним для одночасного видалення газоподібних забруднюючих речовин з одночасною фільтрацією від твердих частинок [17].

Циклон, схема роботи якого представлена на рис. 6, є одним із поширених методів очищення повітря від твердих частинок (аспірація). У теплоенергетиці України батарейні циклони застосовуються на котлах другої черги Черкаської ТЕЦ. За рахунок дії відцентрових сил у циклонах очищують повітря від твердих частинок. До переваг також можна віднести високу продуктивність і можливість використання для очищення високо-температурних газових сумішей [18]. Проте їм властиві високий гідравлічний опір (до 1200 Па), повна неефективність при очищенні від частинок розміром <2,5 мкм і значне зниження ефективності внаслідок підвищення вологості димових газів [18]. Виходячи з наведеного, можна зробити висновок, що циклони можуть бути використані як апарати для первинного пилоочищення димових газів.

Електростатичні фільтри – це пристрої для знепилення димових газів, основним принципом яких є зарядження твердих частинок газового потоку і притягання їх до осаджувальної поверхні протилежної полярності [14, 19].

Електростатичне осадження складається з трьох етапів (рис. 7):

- зарядження частинок, що збираються, за допомогою високовольтного коронного електричного розряду;– збирання частинок на поверхні протилежно зарядженої поверхні збору;
- очищення осаджувальної поверхні.

Перевагами використання електрофільтрів є висока ефективність видалення твердих частинок із можливою очищати великі об'єми димових газів за короткий проміжок часу, незначний перепад тиску й низькі витрати на експлуатацію й обслуговування [19]. Недоліками використання електрофільтрів визнаються високі капітальні затрати, значний розмір такого типу обладнання й необхідність дотримання чітких умов експлуатації.

Сухі електрофільтри [20] очищаються за принципом струшування, що дає вторинний винос, мокрі – за допомогою води. Частинки більше 1 мкм заряджаються

негативно шляхом захоплення негативно заряджених іонів газу, що генерується коронним зарядом. Це називається прямим (ударним) зарядженням [19]. Більшість частинок розміром менше 0,3 мкм, пролітаючи повз, заряджається цими іонами. Таке явище називається «дифузійний заряд» і пов'язане воно з броунівським рухом, який, у свою чергу, пов'язаний з тепловими ефектами [19]. Частинки розміром 0,3–1 мкм поєднують ці два механізми зарядження. Проте частинки діаметром 0,3–0,6 мкм важко заряджаються через перехід між цими двома механізмами [19], тому в цьому діапазоні діаметрів спостерігається зниження ефективності очищення, як видно на рис. 5.

Швидкість осадження твердих частинок в електрофільтрі називається «швидкість дрейфу», що залежить від електричної сили, яка діє на тверду частинку, і від сили опору, що збільшується під час руху зарядженої частинки до осаджувального електроду, перпендикулярно до основного потоку газу. Швидкість дрейфу за ударним механізмом визначається за таким рівнянням [14]:

$$w = \frac{2,95 \cdot 10^{-12} \cdot p \cdot E_c \cdot E_p \cdot d_p}{\mu_g} \cdot K_c,$$

де p – відносна діелектрична проникність; E_c – напруженість поля зарядки, В/м; E_p – напруженість осаджувального поля, В/м; d_p – діаметр частинки, мкм; K_c – поправочний коефіцієнт Каннінгема для частинок розміром ≤ 5 мкм; μ_g – динамічна в'язкість газу, Па·с.

Оцінку ефективності уловлювання пилу певного розміру в електрофільтрі можна отримати за допомогою рівняння Маттса-Онфельда, яке є модифікацією рівняння Дойча-Андерсона [19]

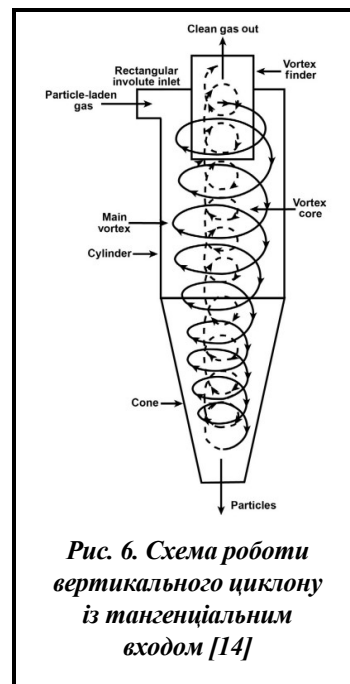


Рис. 6. Схема роботи вертикального циклону з тангенціальним входом [14]

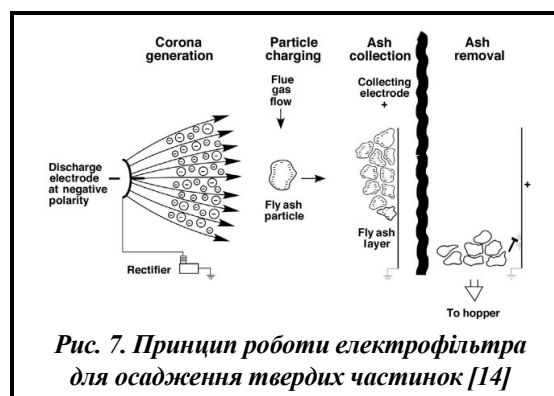


Рис. 7. Принцип роботи електрофільтра для осадження твердих частинок [14]

$$\eta = 1 - e^{-w_k \left(\frac{A}{Q} \right)^k},$$

де η – ефективність фракційного збору; w_k – швидкість дрейфу, м/с; k – константа, що має значення 0,4–0,6; A – загальна площа збору, м²; Q – об'ємна витрата повітря, м³/с.

У порівнянні з сухими та мокрі електростатичні фільтри (ЕСФ) мають такі переваги: через використання води для очищення осаджувальних електродів у них не виникає проблем із відведенням, крім того, вони усувають повторний викид; існує можливість застосовувати більшу потужність заряду, а температура димових газів знижується через високу вологість, що призводить до більшої ефективності видалення; вони легко інтегруються з іншими технологіями очищення для боротьби з іншими забруднюючими речовинами [19]. Однак існують недоліки, а саме мокрі електростатичні фільтри ускладнюють систему контролю за твердими частинками, збільшують споживання води, через можливість утворення H₂SO₄ мокрі ЕСФ повинні бути виготовлені з дорожчих корозійностійких матеріалів, також вони потребують систем очищення стічних вод або утилізації, що підвищує капітальні й експлуатаційні витрати, зростає енергоспоживання і може знадобитися підігрів димових газів [19].

Мокрі установки пиловловлення – найпоширеніші методи видалення пилу на ТЕЦ України. Їх перевагами є низька вартість, простота в експлуатації та можливість комбінованого очищення димових газів за допомогою водних розчинів із лужними властивостями. Проте утворення великої кількості стічних вод і корозійні ефекти – це негативні моменти при використанні мокрих методів пилоочищення [21]. Найпростішим методом мокрого очищення є протитечієвий зрошувальний скруббер, схема якого зображена на рис. 9. Принцип його роботи полягає в змочуванні й захопленні твердих частинок димових газів краплями води. Труба Вентурі (рис. 10) у мокрих методах пилоочищення використовується для уловлення частинок малих розмірів (<2 мкм) і працює за інерційним механізмом збору частинок. За рахунок суттєвого збільшення швидкості потоків труба Вентурі – досить продуктивний апарат для очищення димових газів.

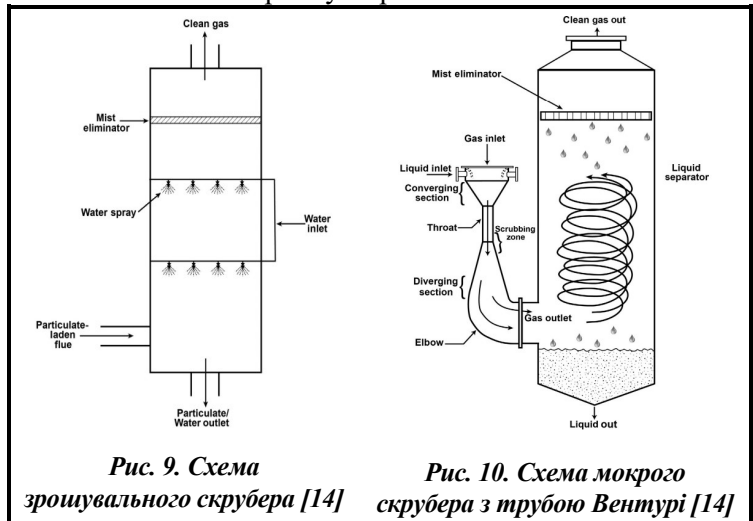


Рис. 9. Схема зрошувального скруббера [14]

Рис. 10. Схема мокрого скруббера з трубою Вентурі [14]

Ефективність уловлення твердих частинок краплями в трубі Вентурі описується наступною формулою [22]:

$$\eta = 1 - Pt = 1 - \exp \left(- \frac{3}{2} \frac{q_w}{D_d \cdot \rho_l} \cdot \int_0^L \eta_\Sigma(x) \cdot \left| \frac{v_p(x) - v_d(x)}{v_d(x)} \right| dx \right),$$

де Pt – частка невлонених твердих частинок (проникнення); q_w – густина розпилення води в запиленому газовому потоці, кг/м³; η_Σ – коефіцієнт осадження твердих частинок діаметром d_p на сферичні краплі діаметром D_d ; ρ_l – густина води, кг/м³; v_p – швидкість частинок золи діаметром d_p , м/с; v_d – швидкість краплі діаметром D_d , м/с; L – довжина трубки Вентурі від сопла до виходу з трубки, м; x – координата вздовж осі трубки Вентурі [22].

У деяких роботах [23, 24] досліджувався вплив параметрів на уловлення твердих частинок за допомогою мокрого скруббера. Показано, що збільшення швидкості димових газів знижує ефективність очищення через зменшення часу контактування, а збільшення вологості покращує ефективність за рахунок впливу на дифузію. Також показано, що розчини солей є більш ефективними за рахунок дифузійно-форетичної сили, що створюється сольовими розчинами [23].

У табл. 6 наведено капітальні витрати й витрати на експлуатацію і технічне обслуговування різних типів пилоочисних установок [14].

Таблиця 6. Капітальні й експлуатаційні витрати установок пилоочищення [14]

Очисне обладнання	Капітальні витрати, \$/(м³/год)	Операційні витрати, \$/(м³/год)
Циклон	1,37 – 2,18	0,43 – 5,3
Сухий трубчастий ЕСФ	12,46 – 77,88	2,5 – 5,6
Сухий пластинчастий ЕСФ	6,23 – 20,56	1,87 – 21,8
Мокрий трубчастий ЕСФ	24,92 – 124,61	3,74 – 6,23
Мокрий пластинчастий ЕСФ	12,46 – 24,92	3,11 – 24,92
Тканинний фільтр з імпульсним очищенням	3,74 – 16,2	3,11 – 14,95
Тканинний фільтр із реверсом повітря	5,6 – 52,96	3,74 – 16,82
Тканинний фільтр з уданим механізмом	4,98 – 44,86	2,5 – 14,95
Скрубер Вентурі	1,56 – 13,08	2,74 – 74,77

Капітальні витрати для котла з витратою димових газів 200 тис. м³/год при встановленні сухого пластинчастого електростатичного фільтра в середньому становлять близько 2,7 млн доларів; рукавного фільтра з імпульсним очищенням – 2 млн доларів; мокрого скрубера з трубою Вентурі – 1,46 млн доларів.

Із точки зору капітальних й операційних витрат використання мокрого скрубера з трубою Вентурі – недороге рішення, що може забезпечити високу ефективність очищення димових газів від твердих частинок. Однак, якщо використовувати замість води водний розчин амоніаку, то це одночасно дозволить в одному апараті ефективно очищувати димові гази і від діоксиду сірки.

Діоксид сірки: вплив і методи зниження викидів

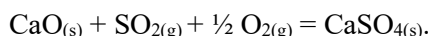
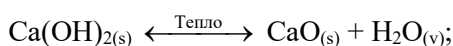
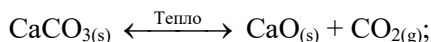
Діоксид сірки є високотоксичним газом, що утворюється при окисненні сірки. потрапляючи в атмосферне повітря, SO₂ може призвести до утворення кислотних дощів, що негативно впливає на рослинність [25], ґрунт [26] та водойми. Із точки зору впливу на здоров'я людини SO₂ може викликати подразнення дихальних шляхів, кашель, бронхіт і посилення симптомів астми [11, 27]. На рис. 11 зображено схему промислових методів десульфуризації димових газів [14]. Їх умовно можна поділити на сухі, напіссухі й мокрі.



Рис. 11. Промислові методи десульфуризації димових газів [14]

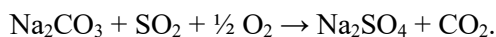
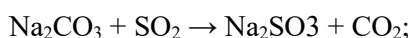
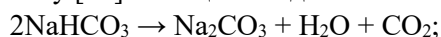
Методи сухої десульфуризації

Метод сухого сіркоочищення полягає в адсорбції діоксиду сірки на поверхні порошкоподібного сорбенту. Природні реагенти, такі, як вапняк або доломіт, – одні з найдешевших і доступних реагентів для цього [28]. Також для сухого сіркоочищення можна застосовувати гашене вапно Ca(OH)₂. Впорскування порошкоподібного реагенту безпосередньо в паливню котла здійснюється при високій температурі (800–1000 °С) з його прожарюванням для реакції з SO₂, у результаті чого сорбенти розкладаються і стають пористими з великою площею поверхні, з утворенням безводного сульфату кальцію або ангідриду CaSO₄ [29]. Відповідні рівняння реакцій наведено нижче [14, 29, 30]:



Проте такий метод не є достатньо ефективним – при мольному відношенні Ca/S близько 4–5 можна досягти ефективності очищення на рівні 50% [30]. За рахунок рециркуляції процесу можна збільшити ефективність видалення до 70–80% [30], що також не відповідає сучасним нормам викидів [14, 30]. Ще одним суттєвим недоліком визнається утворення безводного сульфату кальцію, який не має комерційного потенціалу без можливості використати його повторно.

Використання як сорбенту гідрокарбонату натрію [31] розглядається як альтернатива вапняним сполукам, що має досить високу ефективність очищення від діоксиду сірки з можливістю одночасно знижувати викиди оксидів азоту [31]. Реакції наведено нижче [31]



Проте його використання обмежується високими операційними витратами через значну вартість такого виду сорбенту.

Методи напівсухої десульфуризації

Напівсухий метод сіркоочищення, схему якого зображено на рис. 12 [29], є поєднанням сухого й мокрого методів сіркоочищення. Принцип роботи напівсухого методу полягає у розпиленні дрібнодисперсних крапель розчинів або суспензій лужних сполук для поглинання кислих газів. Вода зволожує димові гази, що покращує видалення, як діоксиду сірки, так і твердих частинок [31]. Вода, в якій був розчинений реагент, випаровується, в результаті чого продукт виводиться з технологічного процесу в сухому вигляді в апаратах уловлення твердих частинок.

Ця технологія характеризується низькими капітальними витратами і відсутністю утворення стічних вод, що робить її досить привабливою для модернізації котлів на існуючих теплоелектроцентралях [29].

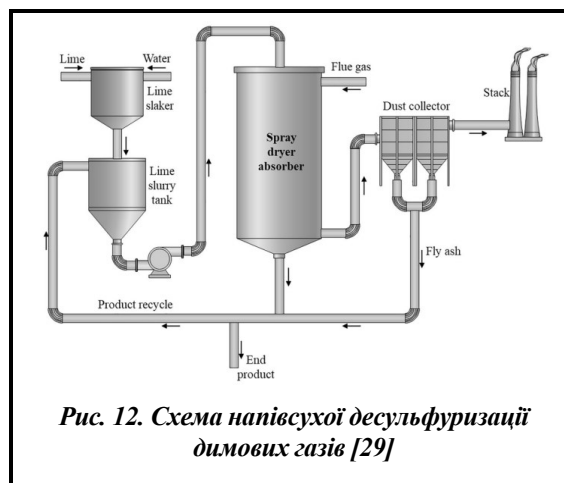


Рис. 12. Схема напівсухої десульфуризації димових газів [29]

Найпростішим методом для напівсухої десульфуризації димових газів є додавання розчинів або суспензій в канал газоходу за повітропідігрівником або за штатним пиловловником із температурою в межах 140–160 °С. Однак існує й недолік – необхідність встановлення додаткового реактора-абсорбера через недостатній час реагування в газоході.

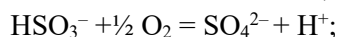
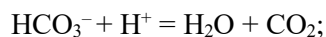
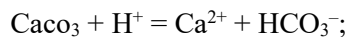
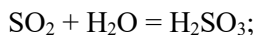
Найпоширенішими у теплоенергетиці є установки напівсухої десульфуризації з використанням суспензії вапна у мольному відношенні $\text{Ca}/\text{S}=1,5$, які забезпечують близько 95% ефективності зв'язування діоксиду сірки. Недоліками напівсухих вапняних технологій вважаються отримання некомерційного продукту (суміш сульфату кальцію, сульфату кальцію та невикористаного вапна), необхідність рециркуляції продуктів реакції для підвищення ефективності використання сорбенту для видалення діоксиду сірки. Альтернативою виступає застосування амоніаку NH_3 у системах напівсухого сіркоочищення, що допоможе позбутися деяких недоліків кальцієвих технологій, знизивши при цьому капітальні витрати на 23%, а експлуатаційні – на 25% [32]. Як продукт взаємодії крапель розчину амоніаку з димовими газами, що містять SO_2 , у напівсухому методі сіркоочищення можна отримати сухий сульфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, що визнається мінеральним добривом [33]. Висока розчинність амоніаку та його реакційна здатність з можливістю реагувати зі зволоженими димовими газами в газовій фазі [34] забезпечать високу ефективність сіркоочищення (до 98 %) в апаратах менших розмірів, а це може зменшити капітальні витрати.

Недоліком методу вважається токсичність амоніаку [35], тому застосування такого реагенту передбачає чіткий контроль за викидами для унеможливлення «проскакування» амоніаку в повітря, бо стехіометричне відношення NH_3/SO_2 завжди має бути менше 2.

Методи мокрої десульфуризації

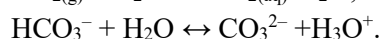
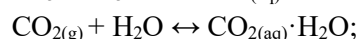
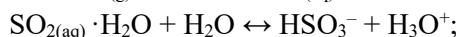
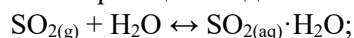
Мокрі методи ґрунтуються на явищі абсорбції – перенесенні речовини з газової фази в рідку – з подальшою нейтралізацією забруднюючих речовин лужними сорбентами. Як сорбенти використовуються різноманітні сполуки, що мають лужні властивості, а саме: сполуки кальцію – вапняк або вапно [36–38]; морська вода [31, 39]; амонійні сполуки [31, 40, 41]. Реакції відбуваються переважно в рідкій фазі, але, як у випадку з амоніаком, реакції можуть проходити і в зволоженому газовому потоці. Завдяки надійності й високій ефективності очищення система мокрої десульфуризації димових газів – найпоширеніша на вугільних електростанціях [29].

Промисловий метод сіркоочищення із використанням сполук кальцію, схему якого зображено на рис. 13 [42], проходить за реакціями, описаними нижче [14]



Недоліками даної технології є велика витрата води (15–25 кг/м³ димових газів) [43], яка необхідна для рециркуляції суспензії вапняку, що має дуже малу розчинність, велике енергетичне споживання, оброблення значної кількості стічних вод, утворення великих обсягів двоводного гіпсу.

Використання морської води для очищення димових газів зумовлено лужністю морської води, рН якої коливається в межах 7,6–8,4 завдяки наявності іонів карбонатів і гідрокарбонатів [31]. Після реагування утворюються сульфат-іони, які є природними компонентами морської води, скидання яких назад в море суттєво не впливає на навколишнє природне середовище. Основні реакції наведено нижче [39]



До основних переваг процесу мокрої десульфуризації з використанням морської води належать відсутність необхідності в хімічних реагентах через їх наявність у морській воді; відсутність побічних продуктів, які потрібно обробляти або утилізувати; простота конструкції та експлуатації установки й можливість досягнення високої ефективності видалення SO₂ (до 99%) [31]. Процес обмежується прибережними електростанціями й низьким вмістом сірки в паливі; в іншому випадку необхідно використовувати добавки (гідроксид натрію або гідроксид магнію) для нейтралізації стічних вод абсорбера перед їх скиданням у море [14].

Використання водного розчину амоніаку в методі мокрої сіркоочищення, схема роботи якого зображено на рис. 14, відрізняється високою розчинністю лужного реагенту, що допомагає знизити кількість стічних вод і розмір апарату. Крім того, реакції амонію зі зволоженими димовими газами в газовій фазі [34] підвищує ефективність видалення сірки.

Згідно зі схемою на рис. 14 в абсорбер подаються амоніак, димові гази, повітря для окислення й технічна вода. Водний розчин амоніаку за допомогою декількох рівнів розпилювальних форсунок подається в абсорбер у вигляді дрібнодисперсних крапель, що збільшить площу контакту з димовими газами [44]. Основні хімічні реакції з використанням водного розчину амоніаку наведено нижче [31]:

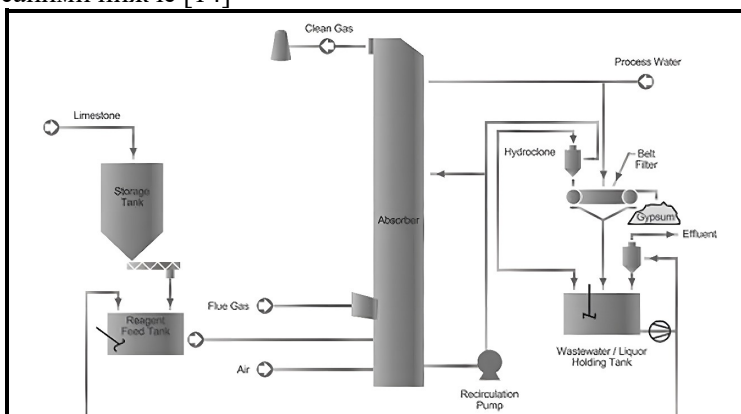
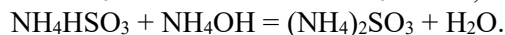
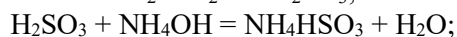
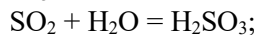
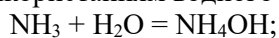


Рис. 13. Типова схема вапнякового мокрого методу сіркоочищення з примусовим окисленням [42]

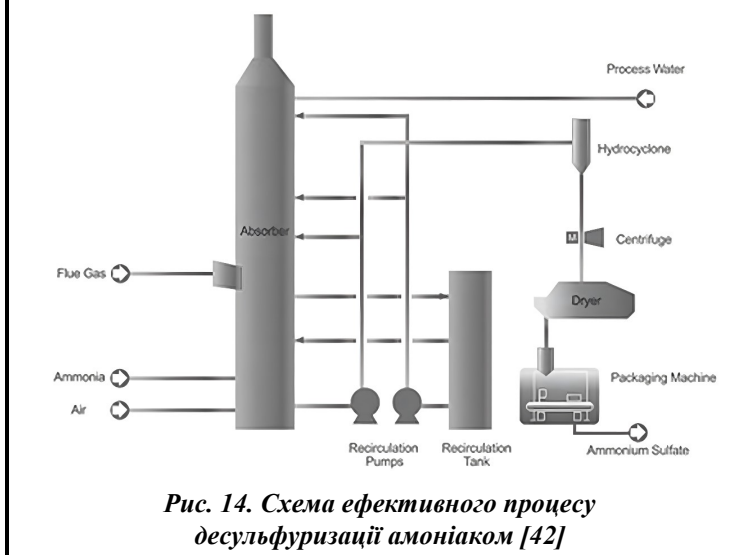
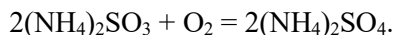


Рис. 14. Схема ефективного процесу десульфуризації амоніаком [42]

Кисень, що вдувається в нижню частину абсорбера, окислює сульфід амонію до сульфату за наступним рівнянням:



У [45] описано дослідження впливу різних факторів на ефективність очищення димових газів від діоксиду сірки амонійними реагентами. Визначено, що збільшення значення рН в абсорбері до 5,5 призводить до стрімкого підвищення ефективності. При подальшому збільшенні рН ефективність десульфуризації зростає, але повільніше [45]. Збільшення відношення рідина/газ позитивно впливає на ефективність очищення і виходить на постійний рівень при значенні 3 л/м³, що пояснюється збільшенням поверхні контакту [45].

Використання амоніаку обмежене його токсичністю [35], що потребує підвищенню вимог до зберігання й транспортування розчину амоніаку. Використання карбаміду як альтернативного джерела амоніаку вирішує проблему зберігання й транспортування, оскільки карбамід є нетоксичним і стійким. Гідроліз водного розчину карбаміду виступає ефективним джерелом генерації амоніаку, що може забезпечити високу ефективність очищення димових газів від діоксиду сірки, але використання даного методу обмежується утворенням амоніаку внаслідок термічного гідролізу при температурі 140 °С та тиску 0,4 МПа протягом 4 годин [46].

У табл. 7 наведено основні характеристики сучасних методів десульфуризації [14]. Для котла з витратою 200 тис.м³/год капітальні витрати при використанні методу мокрої амонійної десульфуризації в середньому становлять 6 млн доларів; мокрої содової десульфуризації – 1,9 млн доларів; мокрої вапнякової десульфуризації – 4,4 млн доларів. Проте за рахунок продажу субпродукту (сульфату амонію) в технології мокрої амонійної десульфуризації можна майже повністю компенсувати експлуатаційні витрати, на відміну від інших технологій. Технологія мокрої содової десульфуризації не отримала практичного поширення через високу вартість содового реагенту.

Використання амонійних реагентів – це перспективний напрям у технологіях очищення димових газів. Використання напівсухого методу передбачає встановлення двох систем пилоочищення: для видалення твердих частинок золи та для збору корисного сухого продукту, що підвищує капітальні витрати. Оскільки всі солі амонію водорозчинні, то можна застосувати амонійну десульфуризацію в апаратах мокрого пилоочищення з подальшою сепарацією твердих частинок від розчину. Також перевагою мокрого методу визнається наявність відповідного очисного обладнання, яке в переважній більшості застосовуються на існуючих ТЕЦ із можливістю його модернізації під необхідні вимоги. Ще одним з плюсів є можливість комплексного очищення димових газів із використанням амонійних реагентів в одному апараті.

Таблиця 7. Характеристика промислових методів десульфуризації димових газів [14]

	Метод десульфуризації				
	Мокра амонійна	Десульфуризація морською водою	Мокра содова	Мокра вапнякова	Напівсуха
Особливості	Високоцінний субпродукт; низькі експлуатаційні витрати	Низькі капітальні витрати; проста експлуатація; близькість до моря	Низькі капітальні витрати; проста експлуатація	Високоефективна зона розпилення; недорогий реагент	Низькі капітальні витрати; сухий субпродукт; відсутність рідких відходів
Реагент	Амоніак	Морська вода	Сода	Вапняк	Вапно
Субпродукт	Сульфат амонію, добриво	Очищена морська вода	Сульфат натрію	Товарний гіпс	Звалище
Концентрація SO ₂ на вході	Висока	Низька/середня	Висока	Висока	Низька/середня
Видалення SO ₂ , %	> 98	> 95	> 98	> 98	90 – 95
Капітальні витрати, \$/(м ³ /год)	22,2 – 38	9,5 – 15,85	6,3 – 12,7	15,85 – 28,5	9,5 – 15,85
Вартість реагенту, \$/(м ³ /год)	50,7 – 66,5	0	63,4 – 82,4	9,5 – 15,85	38 – 47,55
Вартість субпродукту, \$/тонна видаленого SO ₂	95,1 – 159,5 (продаж)	0	–	7,6 – 12,7 (утилізація) 9,5 (продаж)	7,6 – 12,7

Вплив оксидів азоту й методи їх контролю

Оксиди азоту NO_x (суміш монооксиду азоту NO і діоксиду азоту NO₂) утворюються при високотемпературному спалюванні палива [12]. Оксиди азоту є компонентами кислотних дощів, що негативно впливають на екосистеми. У межах котла майже 95% оксидів азоту припадає на оксид азоту. В атмосферному повітрі вміст діоксиду азоту може вчетверо перевищує вміст оксиду азоту. Діоксид азоту – токсичний газ, який може бути причиною розвитку різних захворювань, наприклад, респіраторних і серцево-судинних [8, 47]. Також він є компонентом для утворення озону, що може знижувати якість повітря, призводить до зміни клімату й погіршення стану природних екосистем [11, 48].

NO_x утворюється за трьома основними механізмами [49–51]:

- термічні NO_x утворюються в результаті реакції між азотом і киснем повітря;
- паливні NO_x утворюються внаслідок окислення азоту, що міститься в паливі;
- швидкі NO_x утворюються в результаті спалювання молекулярного азоту в полум'ї пального в присутності вуглеводнів.

Методи боротьби з викидами оксидів азоту поділяються на первинні й вторинні. Методи узагальнено в схемі, наведеній на рис. 15 [52].

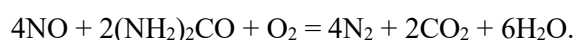
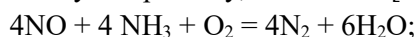


Рис. 15. Промислові методи зниження викидів оксидів азоту [52]

Первинні (режимно-технологічні) методи зменшення викиду NO_x зосереджені на зниженні утворення оксидів азоту, а саме шляхом зменшення температури в зоні горіння, контролю за кількістю надлишкового повітря, зниження концентрації кисню в зоні займання, зменшення часу перебування палива в зоні з максимальною температурою, застосування низькоемісійних паливників, багатоступеневої подачі палива й повітря тощо [49, 50]. Первинні методи – важливий інструмент у боротьбі з оксидами азоту, але вони мають низьку ефективність, їх використання можливе лише в поєднанні з вторинними методами денітрифікації. На існуючих котлах застосування первинних методів часто призводить до погіршення умов спалювання палива, збільшення хімічного й механічного недопалу.

Найбільш ефективними методами очищення димових газів від оксидів азоту є вторинні, тобто методи зменшення вмісту утворених оксидів азоту. Серед них увагу приділяють двом основним методам – селективному некаталітичному відновленню (СНКВ) і селективному каталітичному відновленню (СКВ). Основним реагентом для відновлення є амонійні сполуки – амоніак NH₃ і карбамід (NH₂)₂CO.

Селективне некаталітичне відновлення передбачає впорскування азотовмісних хімічних речовин у верхню частину паливни в межах певного температурного вікна без використання каталізатора [14]. Температурний діапазон даної реакції – 800–1150°C [53]. Хоча в деяких джерелах [54, 55] значення температурного діапазону дещо відрізняється. СНКВ не потребує каталізаторів, що звільняє установку від усіх технічних проблем, пов'язаних із запровадженням додаткової каталітичної обробки димових газів. Основні реакції з використанням амоніаку й карбаміду, відповідно [14, 56]

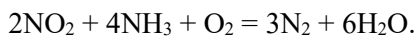
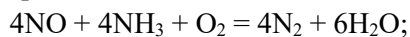


Дотримання температурного діапазону є вкрай важливим в методі СНКВ. Якщо температура буде нижчою, відновлення не відбудеться, що призведе до проскоку амоніаку. У той саме час занадто висока температура призведе до окиснення відновника із загрозою збільшення викидів NO_x. Залежність утворення реагентів у процесі СНКВ від температури зображена на рис. 16 [57]. Оптимізація СНКВ піднімає, як мінімум, 4 основних питання [55]:

- контроль за ентальпією газів – необхідність оптимізованого охолодження димових газів перед введенням відновника;
- дотримання оптимального стехіометричного відношення для унеможливлення викиду амоніаку в атмосферу;

- контроль за процесом перемішування;
- забезпечення достатнього часу перебування.

Селективне каталітичне відновлення має ефективність до 90% і використовує каталізатори для прискорення реакції між амоніаком й оксидами азоту за нижчих температур [14]. Амоніак при цьому хемisorбується на активних центрах каталізатора, NOx реагує з адсорбованим амоніаком з утворенням молекулярного азоту та водяної пари за наступними реакціями [14, 58, 59]:



Каталізатором можуть виступати дорогоцінні метали, наприклад платина [59], неблагородні метали – сполуки ванадію, вольфраму, титану [59, 60], цеоліти [14, 61]. Системи СКВ використовуються, як правило, на великих котлах. Існує три основні конфігурації селективного каталітичного відновлення для вугільних котлів, схеми яких представлено на рис. 17 [14]:

– високопилові, коли реактор СКВ розміщується перед пристроєм для видалення твердих частинок між економайзером і повітропідігрівником. У цій конфігурації каталізатор піддається впливу легкої золи й хімічних сполук, присутніх у димових газах, які потенційно можуть абразивно руйнувати каталізатор [14];

– низькопилові, коли реактор SCR розташований після пристрою для видалення твердих частинок. Така конфігурація зменшує деградацію каталізатора внаслідок ерозії легкою золою. Однак така конфігурація вимагає дорогого електрофільтра, що працює за високої температури, або системи підігріву димових газів для підтримки оптимальної робочої температури [14];

– хвостові, коли реактор SCR встановлюється за установкою доочищення відхідних газів (FGD). Він може використовуватися переважно в котлах з рідким шлаковидаленням, а також на модернізованих установках з обмеженим простором і недостатньою тривалістю зупинки для модернізації. Однак ця конфігурація, як правило, дорожча в експлуатації, ніж конфігурація з високим вмістом пилу, через вимоги підігріву димових газів. Перевагами цієї конфігурації виступають довший строк служби каталізатора і використання більш активних рецептур каталізатора для зниження загальної вартості каталізатора, особливо при спалюванні палива, яке містить компоненти, що швидко дезактивують каталізатор [14].

У табл. 8 наведено капітальні й операційні витрати основних методів денітрифікації [14]. Як видно з таблиці, капітальні витрати методу СКВ у 6 разів перевищують відповідні витрати ШКВ, а

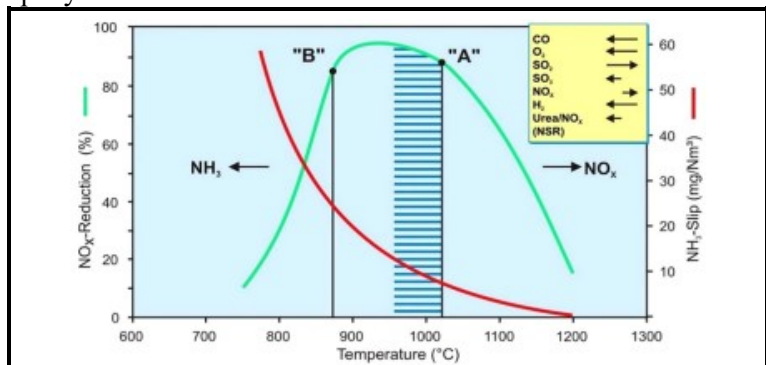


Рис. 16. Зменшення викидів NOx як функція температури [57]: А – оптимальна температура для процесу ШКВ (низький проскок амоніаку); В – оптимальна температура для процесу СН+КВ+СКВ (високий проскок амоніаку)

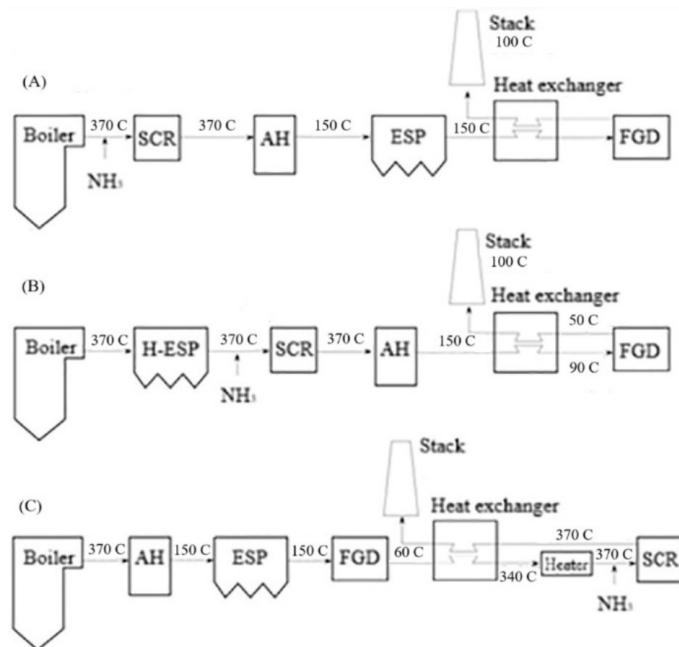


Рис. 17. Конфігурації селективного каталітичного відновлення [14]:

(А) – високопилова; (В) – низькопилова; (С) – хвостова

операційні витрати – у 3 рази. Суттєвим недоліком СКВ є використання дорогих каталізаторів, що збільшує капітальні вкладення. Також каталізатори вразливі до інших забруднюючих речовин, що може знизити їх ефективність. Тому на комунальних ТЕЦ доцільніше використовувати метод СНКВ, що також є ефективним.

Таблиця 8. Капітальні та операційні витрати методів денітрифікації

Технологія	Зміни операційні витрати, \$/МВт·год	Потужність, МВт									
		100		300		500		700		1000	
		Капітальні витрати, \$/кВт	Експлуатаційні витрати, \$/кВт·рік	Капітальні витрати, \$/кВт	Експлуатаційні витрати, \$/кВт·рік	Капітальні витрати, \$/кВт	Експлуатаційні витрати, \$/кВт·рік	Капітальні витрати, \$/кВт	Експлуатаційні витрати, \$/кВт·рік	Капітальні витрати, \$/кВт	Експлуатаційні витрати, \$/кВт·рік
СКВ	1,23	321	1,76	263	0,76	243	0,64	232	0,58	222	0,53
	1,32	349	1,86	287	0,81	266	0,69	255	0,63	244	0,57
	1,41	377	1,96	311	0,87	289	0,73	277	0,67	265	0,62
СНКВ	1,04	55	0,48	30	0,26	22	0,20	18	0,16	15	0,13
	1,15	56	0,50	30	0,27	23	0,20	19	0,17	15	0,14
	1,27	57	0,51	31	0,27	23	0,21	19	0,17	15	0,14

Висновки

1. У роботі розглянуто існуючі технології очищення димових газів від забруднюючих речовин, зокрема, твердих частинок, діоксиду сірки й оксидів азоту, для модернізації існуючих котлоагрегатів ТЕЦ, що в Україні працюють на твердому паливі. Цільова група твердопаливних котлоагрегатів ТЕЦ повинна пройти екологічну модернізацію для дотримання європейських екологічних директив.

2. Для видалення твердих частинок найкращими обладнаннями з точки зору дотримання сучасних екологічних вимог є рукавний фільтр, електростатичний фільтр і мокрий скруббер з трубою Вентурі при значному зрошенні. Вибір мокрого скруббера з трубою Вентурі із використанням водного розчину амоніаку – раціональне рішення через можливість одночасного видалення і діоксиду сірки.

3. Використання амонійних реагентів для мокрого видалення діоксиду сірки є високоефективним методом з отриманням корисного продукту – сульфату амонію. Напівсухий амонійний метод сіркоочищення також ефективний, але суттєвим недоліком виступає необхідність встановлення додаткового очисного обладнання для видалення твердих частинок продукту. Найкращим методом для дотримання сучасних екологічних директив із можливістю модернізації наявного очисного обладнання ТЕЦ слід визнати мокрий метод сіркоочищення.

4. Метод селективного некаталітичного відновлення легко можна інтегрувати на існуючих котлах ТЕЦ без суттєвих змін у конструкції котла, тому він є більш раціональним рішенням, особливо для невеликих спалювальних установок.

Література

1. Asghar U., Rafiq S., Anwar A., Iqbal T., Ahmed A., Jamil F., Khurram M. S., Akbar M. M., Farooq A., Shah N. S., Park Y.-K. Review on the progress in emission control technologies for the abatement of CO₂, SO_x and NO_x from fuel combustion. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. Article 106064. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106064>.
2. Наказ № 309 від 27.06.2006 Міністерства охорони навколишнього природного середовища України «Про затвердження нормативів граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел» [електронний ресурс]. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0912-06#Text>.
3. Наказ № 62 від 16.02.2018 Міністерства екології та природних ресурсів України «Про внесення змін до наказу Мінприроди від 22 жовтня 2008 року № 541» [електронний ресурс]. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0290-18#Text>.
4. Directive (EU) 2010/75 of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). Official Journal of the European Communities. 2010. L 334. P. 17–119. <https://data.europa.eu/eli/dir/2010/75/oj>.

5. Directive (EU) 2015/2193 of the European Parliament and of the Council of 25 November 2015 on the limitation of emissions of certain pollutants into the air from medium combustion plants. Official Journal of the European Communities. 2015. L 313. P. 1–19. <https://data.europa.eu/eli/dir/2015/2193/oj>.
6. Myllyvirta L., Geinert R. Health Impacts of Coal Power Plant Emissions in Ukraine. Centre for Research on Energy and Clean Air (CREA): official website. 2021. <https://energyandcleanair.org/publication/health-impacts-of-coal-power-plant-emissions-in-ukraine/>.
7. Податковий кодекс України від 2 грудня 2010 року № 2755-VI (зі змінами та доповненнями). *Відомості Верховної Ради України*. 2011. № 13–14. Ст. 112. Верховна Рада України: офіційний вебсайт [електронний ресурс]. 2010. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2755-17>.
8. Rajagopalan S. T., Al-Kindi S. G., Brook R. D. Air pollution and cardiovascular disease: JACC state-of-the-art review. *Journal of the American College of Cardiology*. 2018. Vol. 72. Iss. 17. P. 2054–2070. <https://doi.org/10.1016/j.jacc.2018.07.099>.
9. Marval J., Tronville P. Ultrafine particles: A review about their health effects, presence, generation, and measurement in indoor environments. *Building and Environment*. 2022. Vol. 216. Article 108992. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2022.108992>.
10. Arias-Pérez R. D., Taborda N. A., Gómez D. M., Narvaez J. F., Porras J., Hernandez J. C. Inflammatory effects of particulate matter air pollution. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020. Vol. 27. P. 42390–42404. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10574-w>.
11. Manisalidis I., Stavropoulou E., Stavropoulos A., Bezirtzoglou E. Environmental and health impacts of air pollution: A review. *Frontiers in Public Health*. 2019. Vol. 8. Article 14. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>.
12. Lecomte T., Ferreria de la Fuente J. F., Neuwahl F., Canova M., Pinasseau A., Jankov I., Brinkmann T., Roudier S., Sancho L. D. Best available techniques (BAT) reference document for large combustion plants. JRC science for policy report. EUR 28836 EN. European Commission. 2017. 986 p. <https://doi.org/10.2760/949>.
13. Bianchini A., Cento F., Golfera L., Pellegrini M., Saccani C. Performance analysis of different scrubber systems for removal of particulate emissions from a small size biomass boiler. *Biomass and Bioenergy*. 2016. Vol. 92. P. 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.06.005>.
14. Miller B. G. Clean Coal Engineering Technology. Elsevier, 2017.
15. Zhang K., Huo Q., Zhou Y.-Y., Wang H.-H., Li G.-P., Wang Y.-W., Wang Y.-Y. Textiles/metal–organic frameworks composites as flexible air filters for efficient particulate matter removal. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 11. Iss. 19. P. 17368–17374. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b01734>.
16. Woo H. C., Yoo D. K., Jung S. H. Highly improved performance of cotton air filters in particulate matter removal by the incorporation of metal–organic frameworks with functional groups capable of large charge separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020. Vol. 12. Iss. 25. P. 28885–28893. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07123>.
17. Kadam V. V., Wang L., Padhye R. Electrospun nanofibre materials to filter air pollutants – A review. *Journal of Industrial Textiles*. 2018. Vol. 47. Iss. 8. P. 2253–2280. <https://doi.org/10.1177/1528083716676812>.
18. Луговський О. Ф., Ковальов В. А., Фесич В. П., Дудка Є. Ю. Удосконалення промислових систем очищення повітря шляхом застосування ультразвукових коливань. *Mechanics and Advanced Technologies*. 2018. № 1 (82). С. 20–27. <https://doi.org/10.20535/2521-1943.2018.82.126108>.
19. Romero C. E., Wang X. Chapter three-key technologies for ultra-low emissions from coal-fired power plants. *Advances in Ultra-Low Emission Control Technologies for Coal-Fired Power Plants*. 2019. P. 39–79. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102418-8.00003-6>.
20. Електрофільтр ДВП. Вікіпедія [електронний ресурс]. https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%95%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D1%84%D1%96%D0%BB%D1%8C%D1%82%D1%80_%D0%94%D0%92%D0%9F (дата звернення 10.01.2025).
21. Bian H. Analysis on flue gas pollution of coal-fired boiler and its countermeasures. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2020. Vol. 450. Article 012028. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/450/1/012028>.
22. Вольчин І. А., Ращепкін В. А. Моделювання процесу очищення запиленого газового потоку в рамках кінематичної моделі взаємодії дисперсних частинок та крапель у мокрому скруббері. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2023. № 3. С. 84–98. <https://doi.org/10.33070/etars.3.2021.07>.
23. Darbandi T., Risberg M., Westerlund L. Enhancing particle segregation in stem wood combustion flue gas wet scrubbers: Experimental investigation of operational conditions. *Case Studies in Thermal Engineering*. 2024. Vol. 64. Article 105427. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2024.105427>.
24. Byeon S.-H., Lee B.-K., Ray Mohan B. Removal of ammonia and particulate matter using a modified turbulent wet scrubbing system. *Separation and Purification Technology*, 2012. Vol. 98. P. 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.07.014>.
25. Baciak M., Warmański K., Bes A. The effect of selected gaseous air pollutants on woody plants. *Forest Research Papers*. 2015. Vol. 76. Iss. 4. P. 401–409. <https://doi.org/10.1515/frp-2015-0039>.

26. Goulding K. W. T. Soil acidification and the importance of liming agricultural soils with particular reference to the United Kingdom. *Soil Use and Management*. 2016. Vol. 32. Iss. 3. P. 390–399. <https://doi.org/10.1111/sum.12270>.
27. Khalaf E. M., Mohammadi M. J., Sulistiyan S., Ramirez-Coronel A. A., Kiani F., Turki Jalil A., Almulla A. F., Asban P., Farhadi M., Derikondi M. Effects of sulfur dioxide inhalation on human health: A review. *Reviews on Environmental Health*. 2024. Vol. 39. Iss. 2. P. 331–337. <https://doi.org/10.1515/reveh-2022-0237>.
28. Breeze P. 3-Coal-fired power plants. *Power Generation Technologies*. 2005. P. 18–42. <https://doi.org/10.1016/b978-075066313-7/50004-8>.
29. Koech L., Rutto H., Lerotholi L., Everson R. C., Neomagus H., Branken D., Moganelwa A. Spray drying absorption for desulphurization: a review of recent developments. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2021. Vol. 23. Iss. 6. P. 1665–1686. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02066-3>.
30. Córdoba P. Status of flue gas desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physico-chemical control processes of wet limestone FGDs. *Fuel*. 2015. Vol. 144. P. 274–286. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.065>.
31. Zhu Q. Non-calcium desulphurisation technologies. IEA Clean Coal Centre, 2010.
32. Yang G., Wu D., Gou Y., Dong Y., Jiang J., Chen Y., Zhang M., Song C., Jiang J., Jia Y. Study on the mass transfer of SO₂ in ammonia-based desulfurization process. *Frontiers in Materials*. 2022. Vol. 9. Article 1048393. <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.1048393>.
33. He R. C., Gu X. J. Study of advanced process control technology and its application for ammonia-based flue gas desulfurization process. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1039. P. 338–344. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1039.338>.
34. Вольчин І. А., Мезін С. В., Ясинецький А. О. Дослідження поглинання діоксиду сірки амоніаком у газовій фазі у присутності водяної пари. *Екологічні науки*. 2018. № 1 (20). Т. 1. С. 104–108.
35. Dasarathy S., Mookerjee R. P., Rackayova V., Thrane V. R., Vairappan B., Ott P., Rose C. F. Ammonia toxicity: from head to toe? *Metabolic Brain Disease*. 2017. Vol. 32. P. 529–538. <https://doi.org/10.1007/s11011-016-9938-3>.
36. Chen X., Sun P., Cui L., Xu W., Dong Y. Limestone-based dual-loop wet flue gas desulfurization under oxygen-enriched combustion. *Fuel*. 2022. Vol. 322. Article 124161. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124161>.
37. Zhao Z., Zhang Y., Gao W., Baleta J., Liu C., Li W., Weng W., Dai H., Zheng C., Gao X. Simulation of SO₂ absorption and performance enhancement of wet flue gas desulfurization system. *Process Safety and Environmental Protection*. 2021. Vol. 150. P. 453–463. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.04.032>.
38. Wang E. W., Lei S. M., Zhong L. L., Zhang S. C. Review of advanced technology of flue gas desulphurization. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 852. P. 86–91. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.852.86>.
39. Flagiello D., Di Natale F., Erto A., Lancia A. Wet oxidation scrubbing (WOS) for flue-gas desulphurization using sodium chlorite seawater solutions. *Fuel*. 2020. Vol. 277. Article 118055. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118055>.
40. Flagiello D., Di Natale F., Lancia A., Sebastiani I., Nava F., Milicia A., Erto A. A thermodynamic/kinetic study of ammonia-based flue gas desulfurization processes. *Chemical Engineering Transactions*. 2023. Vol. 100. P. 235–240. <https://doi.org/10.3303/CET23100040>.
41. Wang S. J., Zhu P., Zhang G., Zhang Q., Wang Z. Y., Zhao L. Numerical simulation research of flow field in ammonia-based wet flue gas desulfurization tower. *Journal of the Energy Institute*. 2015. Vol. 88. Iss. 3. P. 284–291. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2014.09.002>.
42. Liu P., McLinden D. Ammonia-based flue gas desulfurization. *Power engineering*. 2017. Vol. 121. Iss. 7. [Electronic resource]. <https://www.power-eng.com/emissions/ammonia-based-flue-gas-desulfurization/>.
43. Yang F., Liu H., Feng P., Li Z., Tan H. Effects of wet flue gas desulfurization and wet electrostatic precipitator on particulate matter and sulfur oxide emission in coal-fired power plants. *Energy & Fuels*. 2020. Vol. 34. Iss. 12. P. 16423–16432. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03222>.
44. Zhang Z. H., Li Y. H., Lan Y. Z. Experimental study on fluid mechanics of nozzle and ammonia desulfurization of iron and steel sintering furnace. *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 803. P. 363–366. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.803.363>.
45. Yong J., Zhong Q., Fan X., Chen Q., Sun H. Modeling of ammonia-based wet flue gas desulfurization in the spray scrubber. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2011. Vol. 28. Iss. 4. P. 1058–1064. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0472-4>.
46. Zhu F., Gao J., Chen X., Tong M., Zhou Y., Lu J. Hydrolysis of urea for ammonia-based wet flue gas desulfurization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54. Iss. 37. P. 9072–9080. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02041>.
47. Khan R. R., Siddiqui M. J. Review on effects of particulates: sulfur dioxide and nitrogen dioxide on human health. *International Research Journal of Environment Sciences*. 2014. Vol. 3. Iss. 4. P. 70–73.
48. De Vries W. Impacts of nitrogen emissions on ecosystems and human health: A mini review. *Current Opinion in Environmental Science & Health*. 2021. Vol. 21. Article 100249. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2021.100249>.

49. Gholami F., Tomas M., Gholami Z., Vakili M. Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review. *Science of the Total Environment*. 2020. Vol. 714. Article 136712. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136712>.
50. Zhu Z., Xu B. Purification technologies for NO_x removal from flue gas: A review. *Separations*. 2022. Vol. 9. Iss. 10. Article 307. <https://doi.org/10.3390/separations9100307>.
51. Machač P., Baraj E. A simplified simulation of the reaction mechanism of NO_x formation and non-catalytic reduction. *Combustion Science and Technology*. 2018. Vol. 190. Iss. 6. P. 967–982. <https://doi.org/10.1080/00102202.2017.1418335>.
52. Ahli Gharamaleki M. Selective non-catalytic reduction of NO_x in a cyclone reactor. Technical University of Denmark, 2018. 180 p. https://orbit.dtu.dk/files/161971285/Final_thesis_klar_til_print_31.10.2018_Mohammad_Ahli_Gharamaleki.pdf.
53. Park P.-M., Park Y.-K., Dong J.-I. Reaction characteristics of NO_x and N₂O in selective non-catalytic reduction using various reducing agents and additives. *Atmosphere*. 2021. Vol. 12. Iss. 9. Article 1175. <https://doi.org/10.3390/atmos12091175>.
54. Svith C. S., Lin W., Dam-Johansen K., Wu H. An experimental and modelling study of the selective non-catalytic reduction (SNCR) of NO_x and NH₃ in a cyclone reactor. *Chemical Engineering Research and Design*. 2022. Vol. 183. P. 331–344. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.05.014>.
55. Locci C., Vervisch L., Farcy B., Domingo P., Perret N. Selective non-catalytic reduction (SNCR) of nitrogen oxide emissions: A perspective from numerical modeling. *Flow, Turbulence and Combustion*. 2018. Vol. 100. P. 301–340. <https://doi.org/10.1007/s10494-017-9842-x>.
56. Yang W. Summary of flue gas denitration technology for coal-fired power plants. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. Vol. 300. Article 032054. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/300/3/032054>.
57. Volchyn I., Kryvosheiev S., Yasynetskyi A., Zaitsev A., Samchenko O. Selective non-catalytic reduction of nitrogen oxides in the production of iron ore pellets. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2022. No. 1. P. 88–94. <https://doi.org/10.33271/nvngu/2022-1/088>.
58. Lai J.-K., Wachs I. E. A perspective on the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃ by supported V₂O₅–WO₃/TiO₂ catalysts. *ACS Catalysis*. 2018. Vol. 8. Iss. 7. P. 6537–6551. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01357>.
59. Sorrels J. L., Randall D. D., Schaffner K. S., Fry C. R. Chapter 2. Selective Catalytic Reduction. U.S. Environmental Protection Agency, 2019. 107 p. https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-12/documents/scrcostmanualchapter7thedition_2016revisions2017.pdf.
60. Xu J., Chen G., Guo F., Xie J. Development of wide-temperature vanadium-based catalysts for selective catalytic reducing of NO_x with ammonia: Review. *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 353. P. 507–518. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.047>.
61. Shan W., Song H. Catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature. *Catalysis Science & Technology*. 2015. Vol. 5. Iss. 9. P. 4280–4288. <https://doi.org/10.1039/C5CY00737B>.

Надійшла до редакції 03.02.2025