



УДК 631. 095

**И.М. РЫЩЕНКО**, к.т.н., доцент, **А.С. САВЕНКОВ**, д.т.н., профессор, **Л.Н. РАТУШНАЯ**, научный сотрудник  
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ УДОБРЕНИЙ ИЗ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Предложена технология получения азотных удобрений с применением метода каталитического окисления отходящих газов теплоэлектростанций. Отмечено, что удобрения, получаемые из дымовых газов тепловых электростанций, могут стать существенным резервом азотных удобрений.

**дымовые газы, каталитическая активность, селективность, оксидный катализатор, окисление, сульфат-нитрат аммония**

Одним из основных источников выбросов в атмосферу, наряду с промышленными предприятиями и автотранспортом, являются тепловые электростанции (ТЭС). Защита окружающей среды требует не только эффективной очистки отходящих газов ТЭС, но и технических решений по утилизации содержащихся в них компонентов, т.е. по использованию дымовых газов в качестве источника сырья для получения различных химических продуктов, в частности минеральных удобрений.

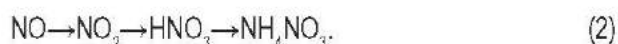
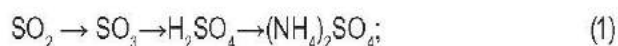
В отходящих газах ТЭС содержится большое количество диоксида серы – 1300–1500 ppm (3,7–4,3 г/м<sup>3</sup>), оксидов азота – 500–600 ppm (1,0–1,2 г/м<sup>3</sup>), золы с соединениями металлов. Существуют различные методы очистки многокомпонентных газов с малыми начальными концентрациями вредных примесей, позволяющие добиваться высоких степеней очистки, вести процесс непрерывно, избегать (в большинстве случаев) образования вторичных загрязнителей.

Технология, предложенная фирмой Хальдор Топсе А/О (Дания) и основанная на каталитических процессах, обеспечивает удаление из отходящих газов сернистых соединений, сероводорода, оксидов азота. На основе опыта производства серной кислоты фирма разработала процесс

десульфурации промышленных отходящих газов. Серные компоненты каталитически окисляются в трехокись серы и выделяются в виде концентрированной серной кислоты. Более чем 95 % окислов азота удаляются из дымовых газов методом селективного каталитического восстановления с аммиаком. Высокая эффективность очистки обеспечена присутствием избыточного аммиака (обычно при соотношении «аммиак – окислы азота» – 1,05), избыток удаляют в конвертере диоксида серы после реактора селективного каталитического восстановления [1].

Актуальной является задача утилизации оксидов серы и азота, содержащихся в дымовых газах, и их переработка в азотное удобрение – сульфат-нитрат аммония (СНА).

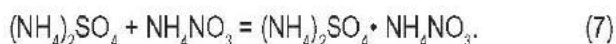
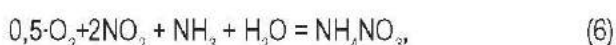
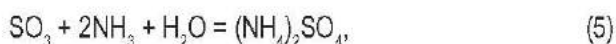
В УкрГНТЦ «Энергосталь» разработана электронно-лучевая технология комплексной очистки дымовых газов от золы, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> с получением гранулированных удобрений СНА [2]



При облучении дымовых газов ускоренными электронами резко увеличивается скорость окисления  $SO_2$  в  $SO_3$ ,  $NO$  – в  $NO_2$ . Степень окисления составляет 85–95 %. Перед камерой облучения в газ впрыскивается необходимое количество аммиака для получения СНА, содержащего до 1–3 % мас. золы, который улавливается, гранулируется и выдается потребителю.

Одной из перспективных является технология получения удобрений из компонентов дымовых газов на основе процесса каталитического окисления. Основные преимущества каталитического способа – высокая эффективность, экономичность и отсутствие вредных побочных явлений. Недостатки каталитических методов связаны с проблемами поиска, изготовления дешевых катализаторов и обеспечения их длительной эксплуатации.

Предложенная технология получения гранулированных удобрений на основе СНА методом каталитического окисления включает следующие стадии



Авторами данной статьи проводились работы по исследованию технологии комплексной каталитической очистки отходящих газов ТЭС. Основным элементом установки гетерогенно-каталитического превращения газообразных примесей является реактор, загруженный катализатором в виде пористых гранул, колец, шариков или блоков со структурой, близкой к сотовой. Химическое превращение происходит на развитой внутренней поверхности катализатора, площадь которой доходит до  $10^3 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Исследовались катализаторы на основе ряда элементов пятой, седьмой и восьмой групп [3], более детально – оксиды переходных металлов (железа, кобальта, никеля). Каталитическая активность исследованных оксидов металлов в области высоких температур уменьшается в ряду  $Sb_2O_5 > Bi_2O_3 > NiO > Fe_2O_3 > V_2O_5 > Co_3O_4 > MnO_2$ . Увеличению активности катализаторов в области высоких температур способствовало введение промотирующих добавок. Максимальную степень окисления показали катализаторы на основе оксидов кобальта и железа. При исследовании катализаторов на основе оксида кобальта в качестве основных промоторов добавляли оксиды циркония, марганца и ванадия. Первый играет роль водоот-

талкивающей добавки, придающей катализатору кислотоустойчивость. Второй повышает диссоциативную адсорбцию кислорода и его взаимодействие с  $NO$  в адсорбционном слое. Третий влияет на активность катализатора и его стабильность в работе. Массовое содержание оксида циркония составляло 0,5–20 % – промотирующий эффект был зафиксирован при содержании 1 %  $ZrO_2$ . Степень окисления увеличивалась уже при 500 К, а в условиях оптимальной температуры (550 К) ее значение достигало равновесного – 82 %. Увеличение содержания добавки оксида циркония приводит к снижению степени окисления и константы скорости процесса, а также к смещению максимума в область повышения температур (табл. 1).

Катализаторы на основе оксида кобальта обладают слабой пластичностью, поэтому их формовали в растворе фосфорной кислоты, служащей связующим компонентом, придающим пластичность трудноформирующейся катализаторной шихте и прочность при ее прокаливании. На основании проведенных исследований выбран оптимальный состав катализаторов и предложена технология их изготовления.

Для поиска оптимального технологического режима очистки газов с помощью разработанных катализаторов была исследована кинетика окисления оксида азота (II) в широких интервалах изменения технологических параметров (табл. 1).

**Таблица 1 – Влияние промотирующих добавок на степень окисления оксида азота (II)**

Катализатор, мас. доля, %	Оптимальная температура, К	Максимальная степень окисления, %	Ускорение реакции $K_2/K_1$
$Co_3O_4 + 0,5\% ZrO_2$	535	76,9	152
$Co_3O_4 + 1,0\% ZrO_2$	543	80,7	212
$Co_3O_4 + 5,0\% ZrO_2$	563	59,4	53
$Co_3O_4 + 10\% ZrO_2$	573	38,2	36
$Co_3O_4 + 20\% ZrO_2$	593	28,1	17,5
$Co_3O_4 + 5,0\% MnO_2$	523	80,8	202
$Co_3O_4 + 6,0\% MnO_2$	523	79,2	143
$Co_3O_4 + 7,0\% MnO_2$	523	77,94	112
$Co_3O_4 + 5\% MnO_2 + 5\% P_2O_5$	523	77,8	189

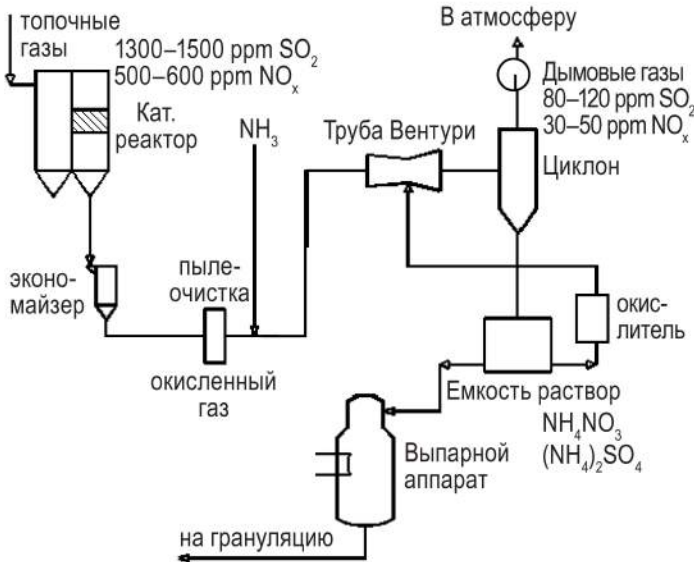
Примечание. Время контакта 0,08 с, объемная доля оксида азота (II) 2,2 %,  $O_2 = 4,6\%$ .

Система очистки дымовых газов (рис. 1) включает реактор каталитического окисления, а также охлаждения дымовых газов в экономайзере. В средней части реактора устанавливаются корзины или кассеты с блочными катализаторами сотовой структуры. На катализаторе происходит окисление  $SO_2$  до  $SO_3$ ,  $NO$  до  $NO_2$ . Процесс



каталитического окисления диоксида серы и монооксида азота протекает в области температур 523–573 К. Газовые выбросы при температуре около 540–550 К проходят через обеспечивающий высокую степень окисления катализатор блочного типа на основе оксидов железа, кобальта, циркония, марганца, ванадия.

После окисления газовый поток проходит экономайзер, охлаждается до температуры 353–393 К, очищается в системе пылеулавливания, затем в него вводят стехиометрическое количество аммиака. Далее дымовые газы (с содержанием аэрозоля сульфата аммония и нитрата аммония) с температурой 343–363 К подаются в трубу Вентури, куда впрыскивается раствор СНА. Из трубы Вентури газы поступают на «мокрый» циклон, где улавливаются частицы раствора СНА. Очищенные газы выбрасываются в атмосферу, а полученный раствор собирается в промежуточную емкость. Из емкости часть раствора возвращается в трубу Вентури, а остальное подается на выпарную установку и далее – на грануляцию.



**Рисунок 1 – Схема получения гранулированных удобрений (СНА) методом каталитического окисления**

Одним из важнейших элементов технологии получения удобрений из дымовых газов ТЭС является концентрирование растворов СНА перед выпаркой с одновременным окислением сульфитов аммония до сульфатов [4]. Концентрирование растворов СНА и окисление осуществляется в технологической линии: скруббер Вентури – пленочный гидроциклон – емкость растворов – окислитель.

В ходе циркуляции с повышением концентрации раствора на процесс поглощения начинает оказывать влияние выделяющаяся теплота. Поэтому для обеспечения изотермичности процесса абсорбции массовая доля СНА в растворе ограничивалась 26 % с дальнейшим использованием

выделяющейся теплоты на стадии выпарки. Такая концентрация достигалась при 25–30-кратной циркуляции.

В основу разработки технологического процесса и определения оптимальных параметров окисления сульфита до сульфата аммония (именно он является удобрением) был положен аммиачно-окислительный метод.

Исследования проводили на установке, моделирующей элемент промышленного аппарата вихревого типа. Элемент вихревого аппарата, выполненный в масштабе 1:100, представляет собой цилиндрическую трубу, в нижнюю часть которой подается воздух. Пройдя через завихритель, газовый поток на сужающем устройстве создает зону газожидкостной эмульсии, в которой протекает собственно процесс окисления иона  $SO_3^{2-}$  кислородом воздуха до иона  $SO_4^{2-}$ . Пленка орошающей жидкости, стекающая по стенке трубы, в нижней сепарационной части отделяется от газового потока и собирается в накопительную емкость. Подача жидкости для орошения осуществляется через напорный бак в верхнюю часть трубчатого элемента с регулированием расхода жидкости, обеспечивающим стекание пленки по стенке трубы до сужающего устройства.

Для исследования процесса окисления в вихревом аппарате было приготовлено 15 л раствора с массовой долей  $(NH_4)_2SO_3$  – 15–16 %, который заливали в напорный бачок и подавали дозами в количестве 350–450 см<sup>3</sup>/час в верхнюю часть вихревого элемента. Расход жидкости контролировали, собирая ее в мерный цилиндр. Воздух подавали в нижнюю сепарационную часть из общелaborаторной сети. Для обеспечения баланса вихревого аппарата по жидкости воздух предварительно пропускали через барботер для насыщения парами воды при температуре опыта. Объем пропущенного через установку воздуха контролировался ротаметром и секундомером при использовании часов типа ГСП-400.

Для достижения высокой степени окисления иона  $SO_3^{2-}$  в ион  $SO_4^{2-}$  время контакта газа с жидкостью должно быть порядка 25–30 с. Расчетное время пребывания жидкости в трубе вихревого аппарата составило приблизительно 5 с, а время нахождения воздуха в системе – 1,2 с. Чтобы обеспечить высокую степень превращения сульфита аммония в сульфат, многократно использовали первичную порцию раствора  $(NH_4)_2SO_3$ . Это позволило увеличить время контакта раствора с газом и получить степень окисления, равную 99,5–99,8 %.

Результаты экспериментов, проведенных в вихревом аппарате с целью окисления  $SO_3^{2-}$  в  $SO_4^{2-}$  при одновременном концентрировании раствора смеси СНА приведены в табл. 2. Высокая степень окисления сульфита (табл. 2) достигается уже после четырех циклов подачи жидкости для орошения. После пяти циклов, т.е. времени контакта 25 с, происходит практически полное превращение

Таблица 2 – Зависимость степени окисления  $\text{SO}_3^{2-}$  в  $\text{SO}_4^{2-}$  от времени контакта

Номер опыта	Мас. доля $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ в исходном растворе до первого цикла орошения, %	Плотность орошения, $\text{см}^3/\text{час}$	Соотношение «газ: жидкость»	Количество циклов возврата орошения	Мас. доля $\text{SO}_4^{2-}$ в жидкости для орошения, %	Время контакта газа с жидкостью, с	Степень окисления $\text{SO}_3^{2-}$ в $\text{SO}_4^{2-}$ , %
1	15,45	410	6,28	1	0,3	4,7	63,9
2	15,45	419	6,16	2	10,53	9,9	84,0
3	15,31	395	6,53	3	14,67	14,6	95,0
4	15,82	405	6,37	4	16,75	20,5	99,4
5	15,49	445	5,80	5	17,63	25,0	99,9
6	15,63	360	7,17	6	17,76	29,9	99,9

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  в  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . При этом массовая доля сульфата аммония в растворе после вихревого аппарата составляет 17,75–17,77 %. В промышленном аппарате условия перемешивания газового и жидкостного потока более совершенны. Следовательно, при времени контакта «газ–жидкость» 20–25 с, температуре процесса – 293–353 К и соотношении «газ–жидкость» – не менее 6,0 степень окисления сульфита аммония в сульфат аммония будет составлять не менее 99,9 %, при этом практически исключается образование бисульфитов и нитритов аммония.

## ВЫВОД

1. Предложена технология получения гранулированного удобрения на основе сульфат-нитрат аммония методом каталитического окисления отходящих газов ТЭС.
2. Исследован процесс высокотемпературного каталитического окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$ . Предложен и обоснован состав катализатора, состоящий из оксидов кобальта и железа с промотирующими добавками марганца, циркония и ванадия.
3. Разработан технологический процесс и определены оптимальные параметры процесса окисления сульфита аммония до сульфата аммония. Исследования проводились на установке, моделирующей элемент промышленного аппарата вихревого типа. Чтобы обеспечить высокую степень превращения сульфита аммония в сульфат, многократно использовалась первичная порция раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ . Это позволило увеличить время контакта раствора с газом и получить степень окисления, равную 99,5–99,8 %.

Запропоновано технологію отримання азотних добрив із застосуванням методу каталітичного окиснення відхідних газів теплоелектростанцій. Відмічено, що добрива, які отримуються з димових газів теплових електростанцій, можуть стати істотним резервом азотних добрив.

4. Важным элементом технологии получения удобрений из отходящих газов ТЭС является концентрирование растворов СНА перед выпаркой. Концентрирование растворов СНА и окисление осуществляется в технологической линии: скруббер Вентури – пленочный гидроциклон – емкость растворов – окислитель. Для обеспечения изотермичности процесса абсорбции массовая доля СНА в растворе ограничивалась 26 % с дальнейшим использованием выделяющейся теплоты на стадии выпарки. Такая концентрация достигалась при 25–30-кратной циркуляции.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Йенс, К.Л. Контролирование загрязнения воздуха при помощи каталитических процессов / К.Л. Йенс // Доклад на совещании Общества химиков Украины: «Экологические аспекты в химической промышленности». – Северодонецк: Институт по химической технологии, 1994. – 34 с.
2. Савенков, А.С. Очищення викидних газів енергетичних виробництв / А.С. Савенков, І.М. Рищенко, О.Л. Файнштейн, Д.Ю. Цапко // Хімічна промисловість України. – 2002. – № 1. – С. 52–54.
3. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / под ред. А.Я. Лобойко. – Х.: Основа, 1993. – 216 с.
4. Савенков, А.С. Исследование процессов концентрирования растворов в технологии очистки газов от  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$  / А.С. Савенков, И.М. Рыщенко, Н.М. Ушакова // Труды НИОХИМ: Химия и технология производств основной химической промышленности. – Х.: 2001. – Т. LXXII. – С. 199–203.

Поступила в редакцию 12.03.2010

The technology for producing nitric fertilizer agents with using the method of catalyst oxidation of waste gases from thermal power stations is proposed. It is noted that fertilizers from waste gases of thermal power stations could be the essential reserve of nitric fertilizers.