

УДК 661.98

## ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Н.Д. Дмитриева, студент гр. ТХТ-181, I курс

Н.В. Павлов, студент гр. ХНБ-161, III курс

Научный руководитель: В.Э. Суровая, к.х.н., доцент

ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени  
Т.Ф. Горбачева», Россия

В процессе производства азотной кислоты образуются отходящие газы, содержащие токсичные оксиды азота, кроме того на стадии каталитического окисления аммиака, образуется нежелательный  $N_2O$ , являющийся сильнейшим парниковым газом, разрушающий озоновый слой.

Нитрозные газы  $NO_x$  обычно, представляют собой смесь оксидов азота:  $NO$ ,  $NO_2$  ( $N_2O_4$ ),  $N_2O$ ,  $N_2O_3$ . Монооксид азота  $NO$  может взаимодействовать с диоксидом азота  $NO_2$  с образованием  $N_2O_3$ . При  $25^\circ C$  и обычном давлении  $N_2O_3$  в равновесной системе  $N_2O_3 \leftrightarrow NO + NO_2$  составляет лишь 10,5%, а при  $100^\circ C$  – 1,2%. Диоксид азота присутствует также и в димерной форме  $N_2O_4$ , равновесие  $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$  зависит от температуры, ниже  $0^\circ C$  существует почти исключительно  $N_2O_4$ , а при  $25^\circ C$  степень диссоциации  $N_2O_4$  достигает приблизительно 20%. Ввиду скоротечности реакции образования оксидов азота учесть точное количество конкретного оксида невозможно. Обычно суммарное количество  $NO_x$  приводят в пересчете на  $NO_2$ . При этом на долю монооксида азота приходится 90% от всех, содержащихся в отходящих газах производства азотной кислоты [1, 2].

В связи с высокой токсичностью оксидов азота содержание их в воздухе весьма ограничено. ПДК оксидов азота в воздухе рабочей зоны  $5 \text{ мл/м}^3$ , относятся к 3 классу опасности. Известны некоторые направления снижения концентрации нитрозных газов в выхлопных газах.

Во-первых, улучшение процесса кислотной абсорбции за счет повышения давления в процессе абсорбции, применении искусственного холода и увеличения абсорбционных объемов. Во-вторых, очистка выхлопных газов от оксидов азота после абсорбции в основном производстве, где предусматривается полезное улавливание оксидов азота (щелочная абсорбция). В-третьих, снижение концентрации в выбрасываемых в атмосферу газах за счет предварительного разбавления их воздухом. В-четвертых, каталитическое восстановление до азота и водяных паров [3].

Известным промышленным методом для очистки выхлопных газов в производстве азотной кислоты от оксидов азота является восстановление до молекулярного азота с помощью восстановителей. В зависимости от природы газа восстановителя выделяют: неселективное восстановление оксидов азота

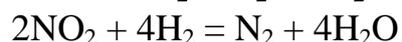
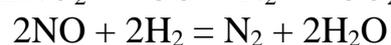
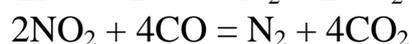
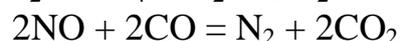
с помощью природного газа и селективное восстановление оксидов азота с помощью аммиака [3].

Высокотемпературное каталитическое восстановление оксидов азота происходит при контактировании нитрозных газов с газами восстановителями по поверхностикатализатора.

В качестве катализаторов используют металлы платиновой группы (Pt, Pd, Ru, Rh) или составы, включающие Ni, Cr, V, Zn, но менее эффективные и стабильные в условиях эксплуатации. Восстановителями являются метан, природный, нефтяной или коксовый газы, водород, оксид углерода.

Эффективность обезвреживания  $\text{NO}_x$  зависит от активности используемого катализатора. Температура зажигания катализатора зависит от природы используемого восстановителя: 450–480°C для метана, 350°C для пропана и бутана, 150–200°C для водорода и оксида углерода.

Процессы обезвреживания выражаются реакциями [3, 4]:

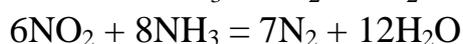
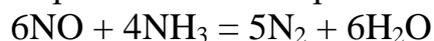


Нагрев и восстановление нитрозных газов проводят путем их смешения с газом восстановителем и сжигания образующейся смеси над слоем катализатора. Процессы восстановления  $\text{NO}_x$  экзотермичны, но нагрев реакционной смеси происходит за счет реакции восстановителя с кислородом. Температура газа быстро возрастает до 700°C и более, поэтому возникает необходимость использования термостойких катализаторов или восстановителей с низкой температурой зажигания либо применения промежуточного охлаждения газового потока.

Однако, существует ряд недостатков, среди которых значительные расходы газов–восстановителей, необходимость очистки конвертированных газов от оксида углерода, содержание которого составляет 0,1–0,15%, возможность очистки только низкоконцентрированных газов (до 0,5%  $\text{NO}_x$  и до 4–5%  $\text{O}_2$ ).

Селективное каталитическое восстановление оксидов азота отличается от высокотемпературного тем, что протекает избирательно: используемый восстановитель (аммиак) реагирует преимущественно с  $\text{NO}_x$  и почти не взаимодействует с находящимся в нитрозных газах кислородом.

При обезвреживании протекают экзотермические реакции [3, 4]:



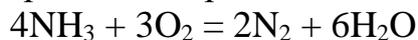
В результате реакций образуется азот и вода, что является выгодным отличием этого метода.

В присутствии кислорода в отходящих газах реакции ускоряются и процесс протекает:



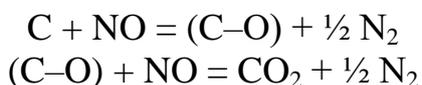
Селективное каталитическое восстановление идет при относительно низких температурах (180–360°C) с выделением небольших количеств тепла.

При избытке аммиака, он окисляется присутствующим в нитрозных газах кислородом по экзотермической реакции:



Для обезвреживания нитрозных газов, содержащих 1–30%  $\text{NO}_x$ , аммиаком используют цеолиты. Адсорбция на них  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_x$  ускоряет их взаимодействие, обеспечивая при 330–480°C высокую эффективность процессов обезвреживания оксидов азота.

Разложение оксидов азота гетерогенными восстановителями. При температуре 500–1300°C восстановление азота в отходящих газах проводят на твердых углеродсодержащих материалах – угле, коксе, графите. Углерод в таких процессах выполняет функцию как катализатора и как топлива. Каталитическое действие углерода связано с образованием комплексов «углерод–кислород»:



Однако такие катализаторы быстро теряют активность и восстановление оксидов азота, особенно при низких температурах, может протекать не полно.

Адсорбция является основным способом очистки технологических выбросов. Адсорбцию применяют для очистки газов с небольшим содержанием загрязняющих веществ. Оптимальные концентрации загрязнителей газов, в том числе оксидов азота 0,02–0,5% (об.) [4].

Использование адсорбентов для очистки нитрозных газов в промышленной практике весьма ограничено, что объясняется причинами [4, 5]:

1. Химическая инертность  $\text{NO}$ , являющегося несолеобразующим соединением.
2. Ограниченная возможность использования наиболее распространенных сорбентов – активированных углей, что связано со значительным их нагревом при контакте с  $\text{NO}_x$ , приводящим к возгораниям и взрывам угля.
3. Низкая адсорбционная емкость по отношению к  $\text{NO}_x$  силикагелей и алюмогелей.
4. Процессы поглощения  $\text{NO}$  цеолитами обычно сопровождаются его диспропорционированием до  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ , которые присутствуют в прошедшем очистку газе.

В основном используется хемосорбционная очистка нитрозных газов с использованием твердых веществ, способных вступать с ними в химическое взаимодействие. Это торфощелочные сорбенты (смесь торфа и извести-пушонки), торф, обработанный аммиаком и т.д. Торф, способствует окислению нитритов до нитратов. Обработанный поглотитель представляет

собой торфоазотное удобрение, пригодное для использования на любых почвах и содержащее до 8–12% азота и 27–30% гуминовых кислот [4–6].

Помимо торфа, в качестве сорбента используют бурые угли, фосфатное сырье, лигнин, известняк, известь, сланцевую золу. Твердые продукты газоочистки, как в случае применения торфощелочного поглотителя, не подлежат регенерации и могут использоваться как органоминеральное удобрение.

### Список литературы:

1. Носков, А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики // Экология, 1996. № 40. – 129 с.
2. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. – СПб.: Лань, 2017. – 536 с.
3. Ильин, А.П., Кунин А.В. Производство азотной кислоты. – СПб.: Лань, 2013. – 256 с.
4. Сотникова, Е.В., Дмитриенко В.П., Сотников В.С. Теоретические основы процессов защиты среды обитания. – СПб.: Лань, 2014. – 576 с.
5. Мухутдинов, А.А. Технология очистки газов. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2007. – 236 с.
6. Сынков, А.В., Филоненко Ю.Я. Разработка технологии получения синтетических сорбентов на основе торфа и природного алюмосиликата // Успехи в химии и химической технологии, 2007. Т. 21. №3. С. 25–28.
7. Филоненко, Ю.Я., Глазунова И.В., Сынков А.В. Получение синтетических сорбентов на основе торфа и природного алюмосиликата // Экология ГЧО РФ, 2006. № 2(17). С. 21–24.