

УДК 661.98

ВЫДЕЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА ИЗ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ АДСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

**Н.В. Павлов, ст. 3 курса гр. ХНб-161,
В.Э. Суровая, к.х.н.**

Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

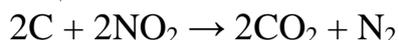
Выделение токсичных оксидов азота из выхлопных газов производства азотной кислоты является актуальным. Кроме того, на стадии каталитического окисления аммиака, образуется нежелательный N_2O , являющийся сильнейшим парниковым газом, разрушающий озоновый слой,

В связи с высокой токсичностью оксидов азота содержание их в воздухе весьма ограничено. ПДК оксидов азота в воздухе рабочей зоны 5 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 [1].

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.).

В некоторых случаях возможна адсорбционная очистка газов от оксидов азота, которая позволяет удалить их полностью. В качестве поглотителей можно использовать такие адсорбенты, которые устойчивы к действию сильных окислителей, какими являются NO_x . Например, уголь окисляется с NO_2 по следующей схеме:



При этом адсорбент разогревается, что может привести к возгоранию и даже взрыву. Вследствие этого и низкой механической прочности гранул адсорбент из активированного угля быстро выходит из строя. В последние годы появились адсорбенты из углеродных волокон в виде войлока. Однако они еще не находят широкого промышленного применения вследствие высокой стоимости.

Для поглощения оксидов азота могут использоваться силикагели. Они не загораются и обладают устойчивостью к действию NO_x , легкодоступны. Однако их адсорбционная емкость при малых концентрациях NO_x незначительна. Если посмотреть изотерму адсорбции силикагеля (рис. 1, кривая 1), то можно увидеть, что кривая имеет довольно пологий подъем, и при малых концентрациях степень поглощения оказывается недостаточной для практического применения [2, 3].

Значительный интерес для адсорбционной очистки газовых потоков небольших объемов от оксидов азота представляют цеолиты. Цеолиты – пористые алюмосиликаты кристаллической структуры. Изотерма адсорбции оксидов азота на цеолите (морденит) показывает высокую степень адсорбции при незначительных парциальных давлениях (рис. 1, кривая 2).

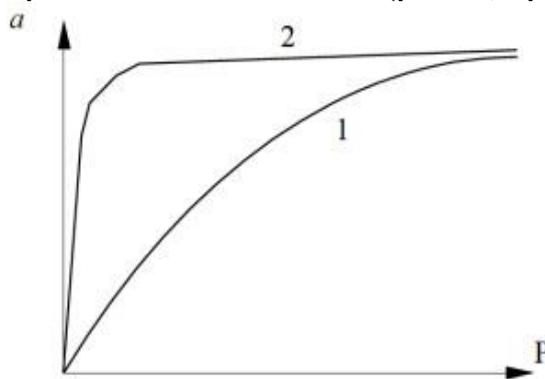


Рисунок 1 Изотермы адсорбции на силикагеле (1) и цеолите (2).

Известны цеолиты с различным содержанием SiO_2 и Al_2O_3 . Цеолиты, в которых соотношение $n = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ обладают достаточной стойкостью к воздействию кислот. Среди цеолитов доступными являются три типа: эрионит, морденит, клиноптилолит.

Эксплуатация опытной установки (рис. 2) с применением клиноптилолита для очистки нитрозных газов показала, что самым сложным процессом при очистке оксидов азота является десорбция насыщенного адсорбента. Поэтому процесс адсорбционной очистки удобно осуществлять в виде двух стадий: абсорбцией NO_x водой и адсорбционной очисткой газового потока с уменьшенным содержанием оксидов азота [3].

Необходимо отметить, что абсорбционная очистка имеет основное достоинство – рекуперативность процесса. Поглощенные оксиды азота при этом возвращаются в схему в виде разбавленной азотной кислоты.

На этой же опытной установке (рис. 2) были проведены исследования адсорбционно-каталитического получения азотной кислоты на цеолитах. Дело в том, что при этом из разбавленных влажных газов можно получить азотную кислоту с концентрацией до 60-70%, если процесс осуществляется на цеолите. Если нитрозные газы вначале подать в абсорбер, то концентрация азотной кислоты не превысит 20%. Цеолиты адсорбируют на поверхности все компоненты реакции: воду, кислород и оксиды азота. К тому же наряду с поглощением диоксида азота на цеолитах идет окисление NO до NO_2 :



Эта реакция катализируется на мордените. Установка имеет производительность 500 м³/ч, при этом концентрация оксидов азота в газе 0-12%, средняя концентрация 4%. Степень окисления $\alpha = 0,8 \div 0,9$ [3].

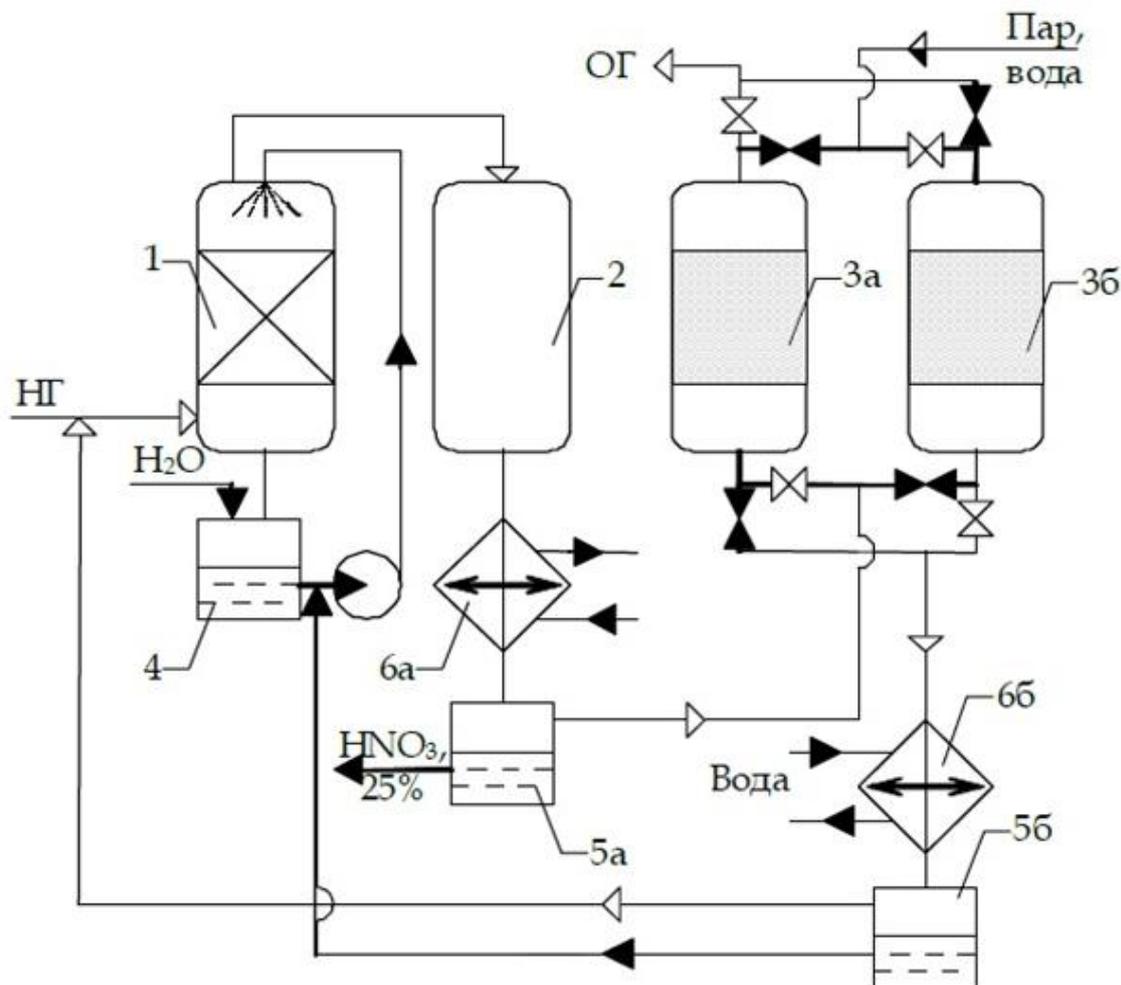


Рис. 2. Комбинированный способ очистки газового потока от оксидов азота с применением цеолитов: 1 – абсорбер, 2 – окислительный объем, 3 – адсорберы, 4 – сборник, 5 – сепараторы, 6 – холодильники конденсаторы.

Схема работает следующим образом. Левая часть является абсорбционной, т. е. осуществляется подготовка газа к глубокой адсорбционной очистке. Нитрозный газ поступает в абсорбер и на входе в аппарат к нему добавляются возвратные газы [3]. Абсорбция происходит в насадочном абсорбере, в котором насадки орошаются азотной кислотой концентрации 20-25%. В ходе абсорбции протекают реакции, приводящие к укреплению азотной кислоты. В абсорбере из газа извлекается от 55 до 70% оксидов азота. В окислительном объеме, куда газ поступает после абсорбера, происходит дополнительное окисление NO в NO₂:



Данная реакция экзотермична, поэтому для охлаждения газа после выхода из аппарата имеется холодильник ба. После этого газ проходит через сепаратор 5а для улавливания капель азотной кислоты и направляется на

адсорбцию на цеолитах. После адсорберов газ имеет высокую степень чистоты. Адсорберы 3а и 3б работают поочередно в режиме адсорбции или десорбции. В процессе десорбции около 45% оксидов азота превращается в азотную кислоту.

После десорбции адсорбент высушивается горячим воздухом температурой 200-220°C. Воздух после осушки направляется в абсорбер вследствие загрязнения остатками NO_x при сушке адсорбента. Динамическая емкость адсорбента 9% от его массы.

Очистка газовых выбросов контуров энергетических установок с теплоносителем на основе диссоциирующего N₂O₄ осуществляется с применением в качестве адсорбента Н-морденита. Газовые выбросы таких установок содержат до 96-98% диоксида азота, оксида азота (I) и оксида азота (II) и воздух. С целью выделения основного количества NO₂ и его возврата в контур энергетической установки газовую смесь охлаждают до 265°K. Конденсировавшуюся часть диоксида азота (83-87%) возвращают в контур установки. Затем газовую смесь, со держащую несконденсировавшуюся часть диоксида азота, NO, N₂O и воздух, подвергают адсорбционной очистке на мордените при температурах 345-350 K. После этого газовую смесь направляют на каталитическое обезвреживание от N₂O на цеолите при 670-770°C и выбрасывают в атмосферу. Насыщенный цеолит десорбируют острым паром, а продукты десорбции возвращают в контур энергетической установки [3].

Перспективным способом очистки отходящих газов от оксидов азота является применение аппаратов с кипящим слоем из измельченного торфа. Такой адсорбент является наиболее доступным и дешевым. Добавление в торф извести повышает степень очистки до 0,01-0,04% при содержании в исходной газовой смеси 0,1-2,0% об. Оксидов азота [4].

Введение в кипящий слой торфа аммиака приводит к повышению эффективности очистки. Торф способствует окислению нитритов до нитратов, при этом отработанный адсорбент представляет собой ценное удобрение, содержащее 8-12% усваиваемого азота и 27-30% гуминовых кислот, образующихся в результате окисления органической массы торфа кислородом под каталитическим влиянием оксидов азота.

Список литературы:

1. Ильин, А.П., Кунин А.В. Производство азотной кислоты. – СПб.: Лань, 2013. – 256 с.
2. Сотникова, Е.В., Дмитриенко В.П., Сотников В.С. Теоретические основы процессов защиты среды обитания. – СПб.: Лань, 2014. – 576 с.
3. Мухутдинов, А.А. Технология очистки газов. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2007. – 236 с.
4. 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.