

УДК 661.98

## СНИЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА В ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ

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

В.Э. Суровая, к.х.н., доцент

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

В производстве 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.

Обычно под нитрозными газами  $NO_x$  понимают 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].

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.

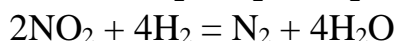
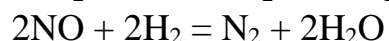
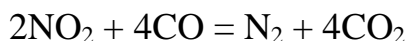
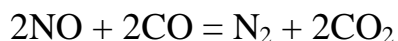
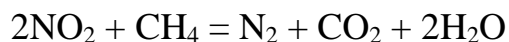
Известным промышленным методом для очистки выхлопных газов в производстве азотной кислоты от оксидов азота является восстановление до молекулярного азота с помощью восстановителей. В зависимости от природы газа восстановителя выделяют: неселективное восстановление оксидов азота с помощью природного газа и селективное восстановление оксидов азота с помощью аммиака [2].

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

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:  $450\text{--}480^\circ\text{C}$  для метана,  $350^\circ\text{C}$  для пропана и бутана,  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  для водорода и оксида углерода.

Процессы обезвреживания выражаются реакциями [2,3]:

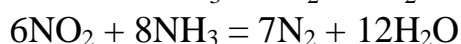
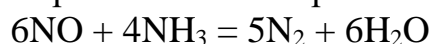


Нагрев и восстановление нитрозных газов проводят путем их смешения с газом восстановителем и сжигания образующейся смеси над слоем катализатора. Процессы восстановления  $\text{NO}_x$  экзотермичны, но нагрев реакционной смеси происходит за счет реакции восстановителя с кислородом. Температура газа быстро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

Процессы высокотемпературного каталитического окисления оксидов азота обеспечивают высокую степень их обезвреживания. Однако, существует ряд недостатков, среди которых значительные расходы газ-восстановителей, необходимость очистки конвертированных газов от оксида углерода, содержание которого составляет  $0,1\text{--}0,15\%$ , возможность очистки только низкоконцентрированных газов (до  $0,5\%$   $\text{NO}_x$  и до  $4\text{--}5\%$   $\text{O}_2$ ).

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 [2,3]:



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

Селективное каталитическое восстановление идет при относительно низких температурах ( $180\text{--}360^\circ\text{C}$ ) с выделением небольших количеств тепла.

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

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  $0,02\text{--}0,5\%$  (об.).

Использование адсорбентов для очистки нитрозных газов в промышленной практике весьма ограничено, что объясняется причинами [3]:

1. Химическая инертность NO, являющегося несолеобразующим соединением.

2. Ограниченная возможность использования наиболее распространенных сорбентов – активированных углей, что связано со значительным их нагревом при контакте с NO<sub>x</sub>, приводящим к возгораниям и взрывам угля.

3. Низкая адсорбционная емкость по отношению к NO<sub>x</sub> силикагелей и алюмогелей.

4. Процессы поглощения NO цеолитами обычно сопровождаются его диспропорционированием до NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>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 [3-5].

Кроме того торф относится к быстровозобновимым ресурсам, период образования 30–50 лет. Карбонизацией и активацией из торфа получают активированный уголь – сорбент, используемый в технологических процессах. Авторами [4,5] установлен оптимальный состав торфяной смеси, обладающей наибольшими адсорбционными характеристиками: торф – 60%, алюмосиликат – 20%, уголь – 20%. Низкая стоимость торфа в сочетании с достаточно высокими адсорбционными характеристиками карбонизата делают его привлекательным для сырья для получения сорбентов.

### 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. Ильин А.П., Кунин А.В. Производство азотной кислоты. – СПб.: Лань, 2013. – 256 с.

3. Сотникова Е.В., Дмитриенко В.П., Сотников В.С. Теоретические основы процессов защиты среды обитания. – СПб.: Лань, 2014. – 576 с.

4. 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.

5. 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.