

ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ОКИСЛОВ АЗОТА



Основные источники загрязнения атмосферы нитрозными газами:

- ряд производств химической промышленности;
- нефтеперерабатывающая промышленность;
- сжигание топлива.



В зависимости от степени окисления азота существуют следующие соединения азота с кислородом:

Оксиды азота	Источник образования	Химическая активность
N₂O (оксид диазота)	—	Не активен при невысоких температурах. При высоких температурах разлагается на азот и кислород (<i>полная диссоциация начинается при 900 °C</i>): $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$
NO (оксид азота)	—	Обладает низкой химической активностью. Плохо растворим в воде, солях и органических соединениях. С солями двухвалентного железа, меди, марганца, никеля и т.д. образует комплексные соединения, легко разрушаемые при нагревании.
NO₂ (диоксид азота)	Образуются в результате окисления NO кислородом: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	С водой легко образует азотную кислоту: $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
N₂O₃ (триоксид азота)	Образуется при взаимодействии оксида азота с диоксидом: $\text{NO} + \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_3$	Существует только при низких температурах, <i>т.к. при высоких протекает обратная реакция</i> : $\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$ В виде жидкости и пара в основном находится в диссоциированном состоянии.
N₂O₄ (тетраоксид азота)	Образуется при полимеризации диоксида серы.	Является сильным окислителем.
N₂O₅ (пентаоксид азота)		Является малоустойчивым оксидом. Сильный окислитель. Существует при минусовых температурах (от -11,2 ⁰ C и ниже)

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ОКИСЛОВ АЗОТА

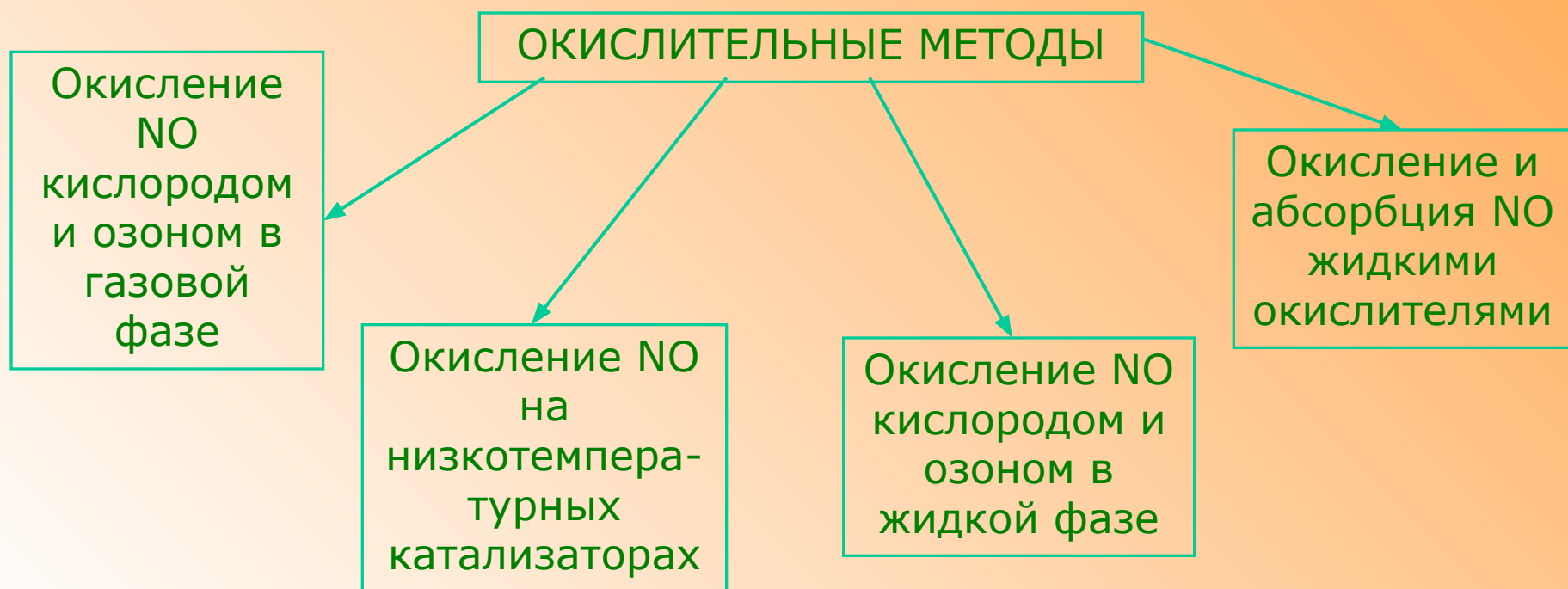




ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
ОЧИСТКА
ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ
ОКИСЛОВ АЗОТА

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Окислительные методы санитарной очистки газов от окислов азота основаны на предварительном окислении NO с последующим поглощением NO₂ и N₂O₃ различными поглотителями.

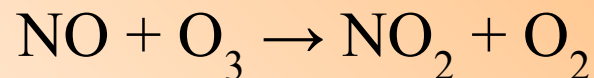


Окислительные методы:

Окисление NO кислородом и озоном в газовой фазе

Окисление окиси азота **кислородом воздуха** (8–10% и более) является мало эффективным, вследствие небольшого увеличения степени очистки и низкой степени использования добавляемого кислорода (не более 0,5–1%).

Использование для окисления окиси азота более сильного окислителя – **озона**, является нецелесообразным вследствие его высокой стоимости и низкой степени использования озона – в реакции участвует только один атом O:



Окислительные методы:

Окисление NO на низкотемпературных катализаторах

В качестве катализаторов окисления окислов азота в практике санитарной очистке газов используются такие вещества как: кокс, пропитанный солями марганца и меди; алюмогель; уголь из абрикосовых косточек; силикагель; карбоалюмогель и гопкалит.

В присутствии этих катализаторов скорость реакции гетерогенного окисления окиси азота увеличивается в 1,5–2,5 раза.

Окислительные методы:

Окисление NO на низкотемпературных катализаторах

Каталитическая активность перечисленных катализаторов убывает в следующей последовательности:

гопкалит > карбоалюмогель > силикагель >
косточковый уголь > кокс

*Использование этих катализаторов позволяет увеличить скорость абсорбции окислов азота соответственно в **2.51;**
1.91; 1.46; 1.31; 1.17 раза.*

Окислительные методы:

Окисление NO на низкотемпературных катализаторах

Наиболее активным является **гопкалит**, при чем его каталитическая активность начинает проявляться при температуре выше **20 °C** и увеличивается, достигая максимума при **120 °C**, после чего снова снижается, вследствие обратимости реакции:



На активность гопкалита оказывает влияние не только температура реакционной среды, но и объемная скорость газа и концентрации O_2 и NO .

Окислительные методы:

Окисление NO кислородом и ОЗОНОМ в жидкой фазе

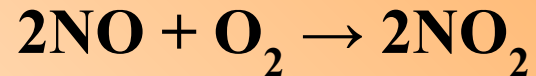
Окисление окиси азота в жидкой фазе имеет определенные **преимущества** по сравнению с окислением в газовой фазе, – количество жидкой фазы в процессе массообмена в сотни раз меньше газовой, поэтому технологические операции с жидкостью можно проводить в значительно меньших реакционных объемах.

Окислительные методы:

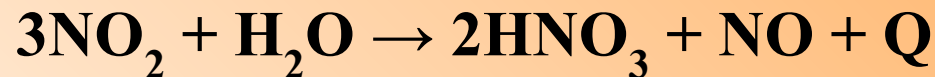
Окисление NO кислородом и озоном в жидкой фазе

Процесс окисления и абсорбции окиси азота в жидкой фазе складывается из **2-х стадий**:

1) процесс окисления NO растворенным кислородом в NO_2 :



2) абсорбция диоксида азота водой:



в результате чего NO непрерывно выводится из системы, переходя в азотную кислоту.

Окислительные методы:

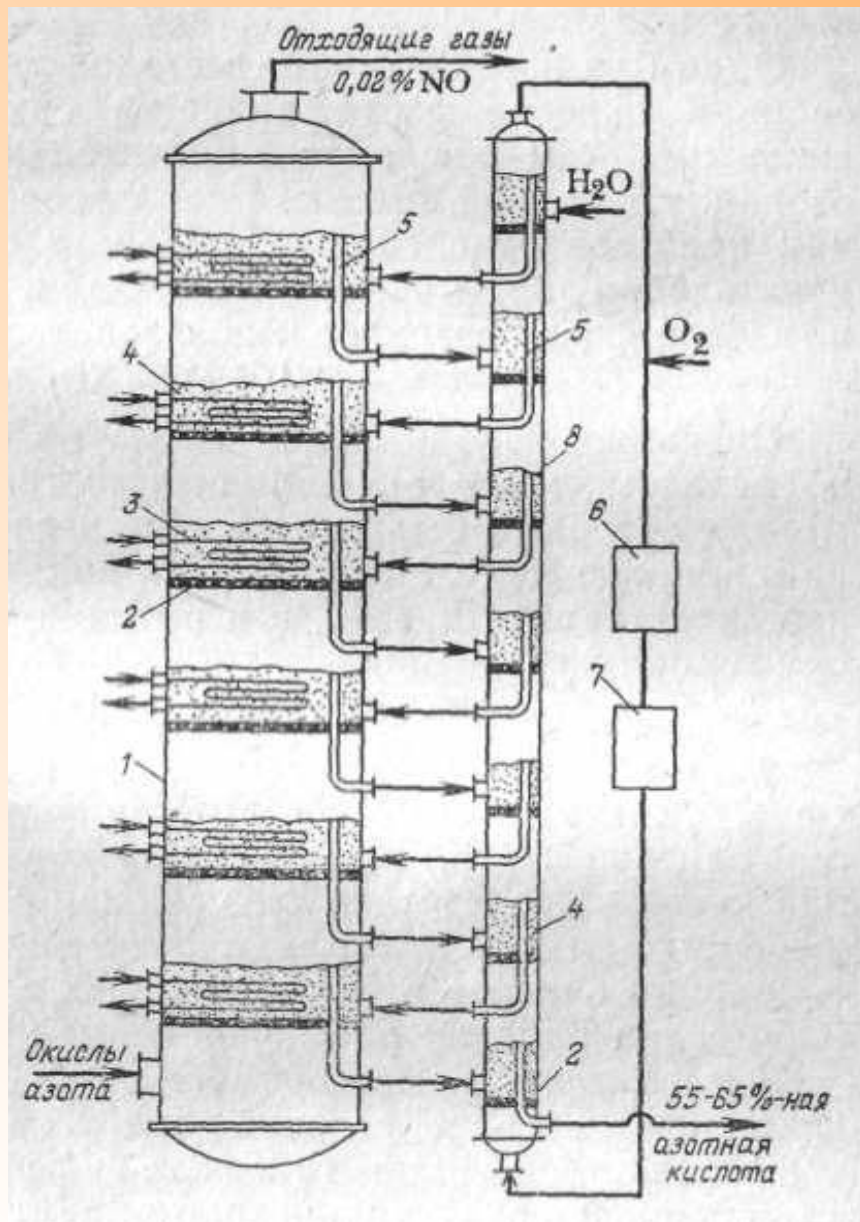
Окисление NO кислородом и озоном в жидкой фазе

Лимитирующей стадией процесса окисления NO в жидкой фазе является скорость растворения газообразных компонентов.

Растворимость оксида азота и **кислорода** неодинаковы – у оксида азота растворимость в воде в несколько (примерно 4-5) раз больше, чем у кислорода, это в свою очередь лимитирует процесс окисления NO в жидкой фазе.

Скорость растворения газообразные окислителей (кислорода и озона) в жидкой фазе зависит от *температуры, давления, концентрации компонентов, турбулентности потоков и т.п.*

Окислительные методы:



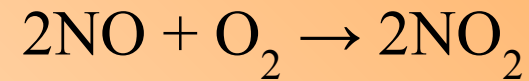
Окисление NO кислородом и ОЗОНОМ В ЖИДКОЙ фазе

- 1 – основная колонна;
- 2 – решетка;
- 3 – змеевик;
- 4 – слой пены;
- 5 – переливной патрубков;
- 6, 7 – емкости;
- 8 – дополнительная колонна

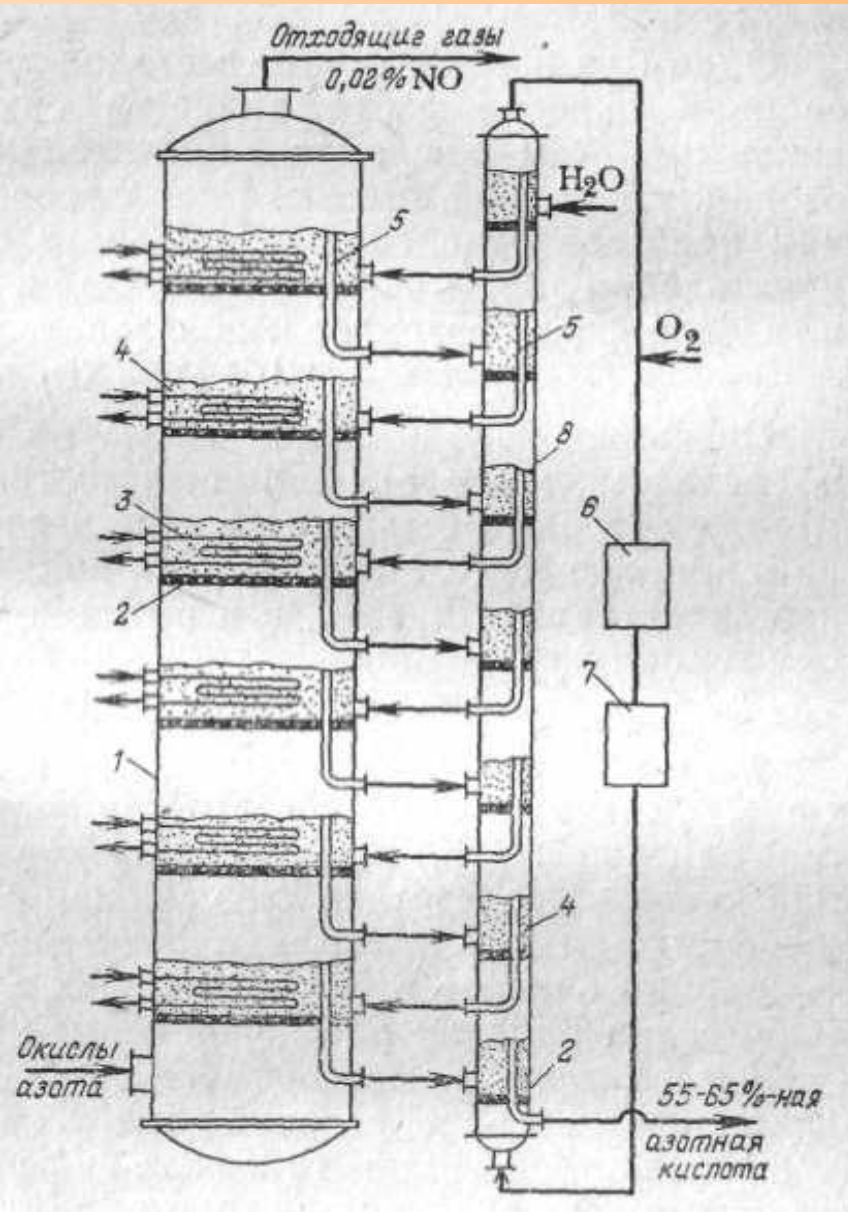
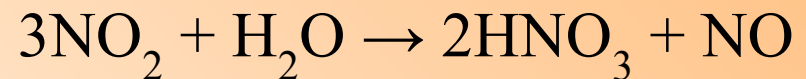
Окисление NO кислородом в жидкой фазе

Конденсат (кислота), поступающий с тарелок **вспомогательной колонны** на тарелки основной колонны **насыщена кислородом**, поэтому на них интенсивно протекает реакция окисления окиси азота

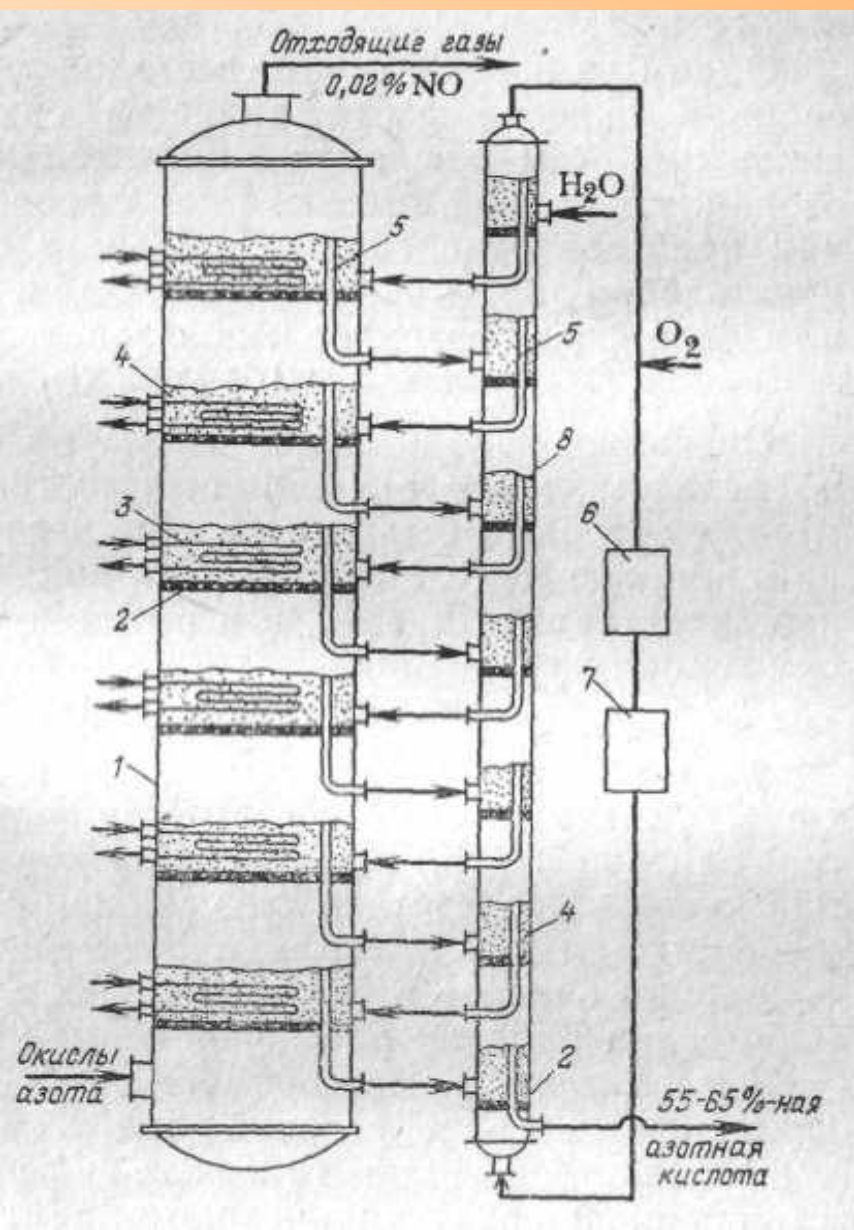
в жидкой фазе:



С тарелок **основной колонны** поступает кислота, насыщенная **окисью азота**, поэтому на них идет процесс абсорбции окислов азота:



Окисление NO кислородом в жидкой фазе



При таком режиме работы концентрация азотной кислоты может достигать 45–55%, а концентрация отходящих газов порядка 0,05%. Установка не требует расхода больших количеств кислорода, так как он циркулирует в замкнутом контуре дополнительной колонны.

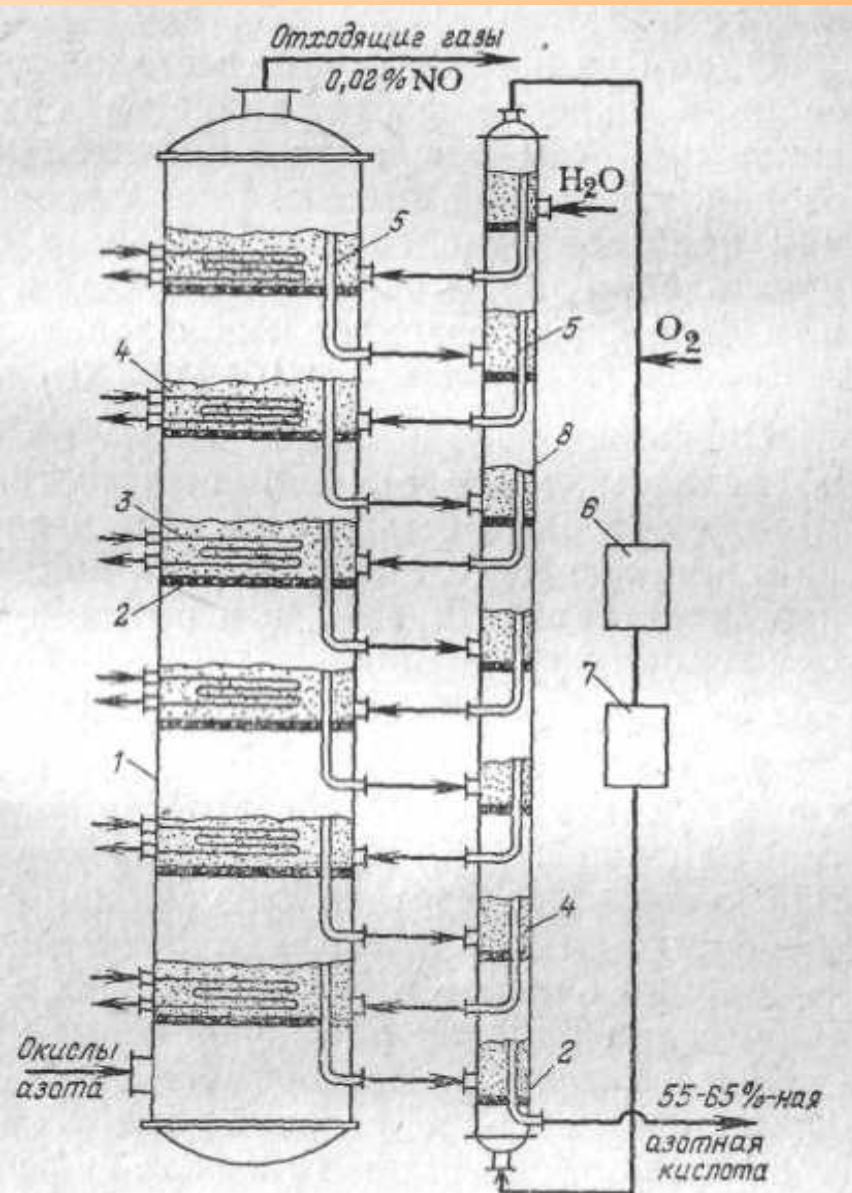
Окисление NO озоном в жидкой фазе

Введение в жидкую фазу **озона**, способствует значительному увеличению скорости абсорбции окислов азота. В жидкой фазе озон действует как катализатор.

В реакции при этом участвуют все три атома O:



В результате окисления окиси азота озono-кислородной смесью в жидкой фазе увеличивается концентрация получаемой азотной кислоты (55–65%), вследствие чего снижается количество окислов азота, выбрасываемых в атмосферу.

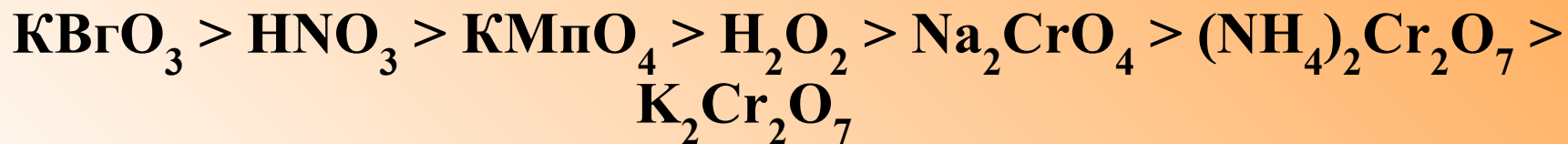


Окислительные методы:

Окисление и абсорбция окислов азота жидкими окислителями

К известным и наиболее используемым при санитарной очистке газа жидким окислителям относятся водные растворы H_2O_2 , KMnO_4 , KBrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2CrO_4 , KClO_3 , NaClO_3 , NH_4ClO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HNO_3 и царская водка.

Путем абсорбции окислов азота жидкими окислителями, был установлен **ряд активности жидких окислителей**:



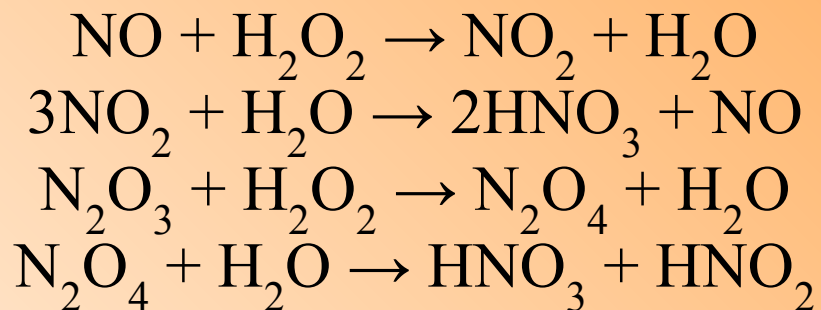
Другие жидкие окислители окисляют NO с недостаточной для практических целей скоростью.

Окислительные методы:

Окисление и абсорбция окислов азота жидкими окислителями

Использование для окисления и абсорбции окислов азота жидких окислителей позволяет получать в качестве **товарного продукта - азотную кислоту.**

При использовании разбавленного раствора **пероксида водорода** в жидкой фазе протекают реакции:



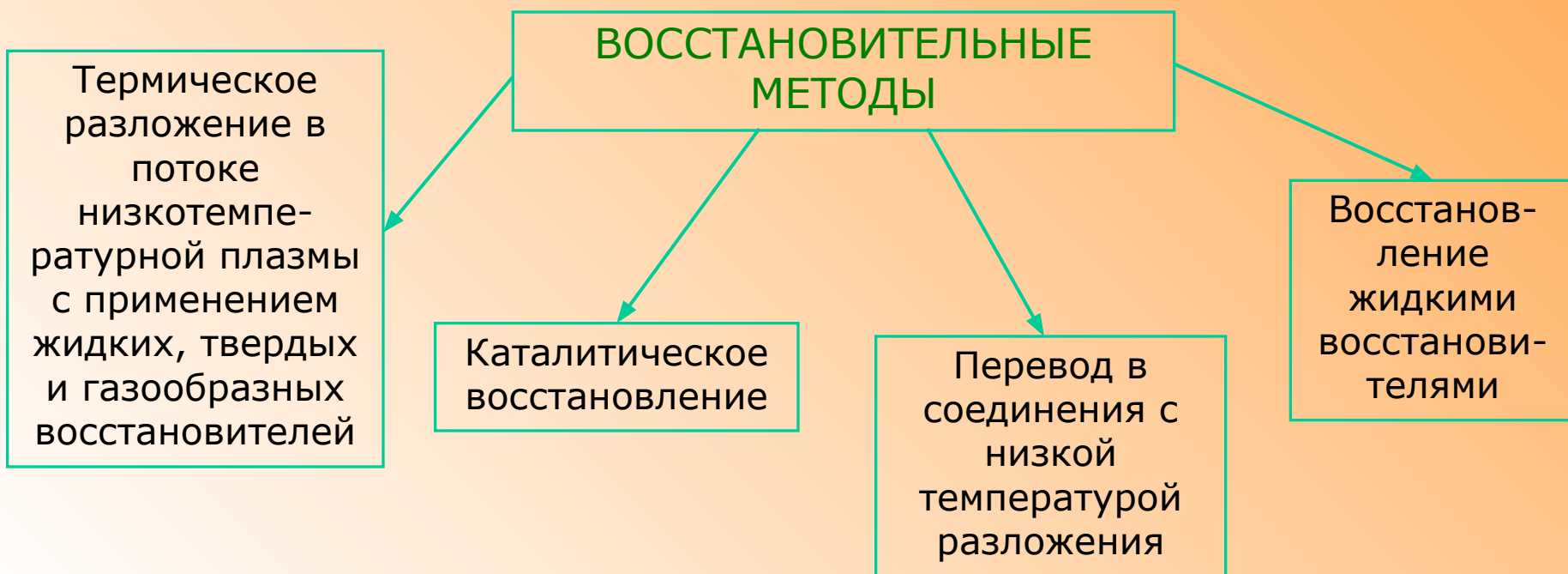
Основным фактором, **ограничивающим** применение жидких окислителей, является их **высокая стоимость**. В связи, с чем их используют только при **очистки больших количеств газов**, характеризующихся высоким содержанием окислов азота.



ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
МЕТОДЫ ОЧИСТКА
ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ
ОКИСЛОВ АЗОТА

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Восстановительные методы основаны на восстановлении окислов азота до нейтральных продуктов в присутствии катализаторов или под действием высоких температур в присутствии твердых, жидких или газообразных восстановителей. Восстановительные методы в свою очередь классифицируются на:



ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Степень окисления азота в кислородных соединениях в значительной степени определяется температурой.

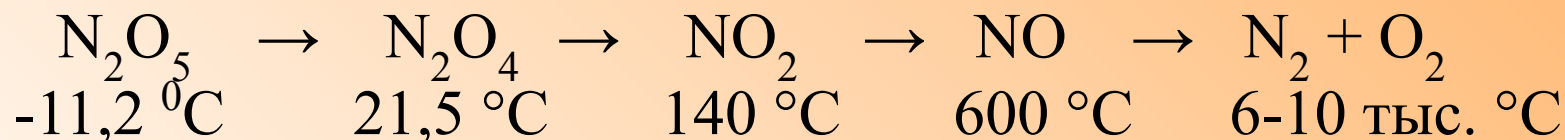
В присутствии кислорода (или озона) реакция окисления окиси азота **при нормальной температуре** протекает самопроизвольно

в следующем направлении:



При увеличении температуры приведенная реакция протекает в

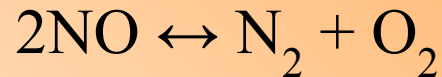
обратном направлении:



Восстановительные методы:

Термическое разложение NO_x в потоке низкотемпературной плазмы с применением газообразных, жидких и твердых восстановителей

Метод термического разложения окислов азота в присутствии восстановителей способствует значительному увеличению степени разложения окислов азота, протекающей по реакции:



В качестве восстановителей, **связывающих кислород**, в практике санитарной очистке газов находят применение жидкие, газообразные и твердые восстановители.

Восстановительные методы:

Термическое разложение NO_x в потоке низкотемпературной плазмы с применением газообразных, жидких и твердых восстановителей

Из *газообразных восстановителей* наибольшее распространения получили **природный газ, водород, аммиак, окись углерода.**

При использовании газообразных восстановителей процесс термического разложения окислов азота проводят в плазматронах, путем их введения в реакционную зону аппарата. В потоке низкотемпературной плазмы (до $10\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходит разложение окислов азота до нейтральных составляющих атмосферы ($\text{N}_2 + \text{O}_2$).

Восстановительные методы:

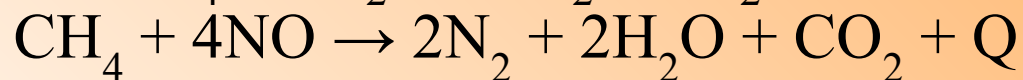
Термическое разложение NO_x в потоке низкотемпературной плазмы с применением газообразных, жидких и твердых восстановителей

Процесс разложения окислов азота происходит при температуре порядка $2\ 000\ ^\circ\text{C}$ в несколько стадий, которые сопровождается следующими реакциями.

1-ая стадия (независимо от типа восстановителя):



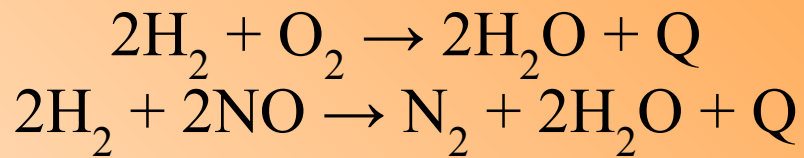
2-ая стадия (при использовании *природного газа*):



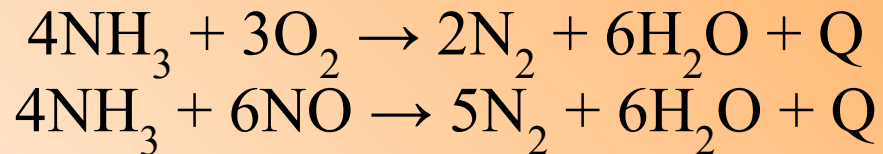
Восстановительные методы:

Термическое разложение NO_x в потоке низкотемпературной плазмы с применением газообразных, жидких и твердых восстановителей

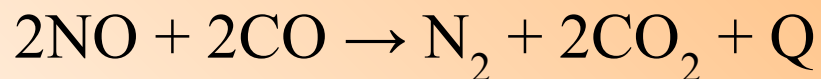
2-ая стадия (при использовании *водорода*):



при использовании *аммиака*:



при использовании *СО*:



Восстановительные методы:

Термическое разложение NO_x в потоке низкотемпературной плазмы с применением газообразных, жидких и твердых восстановителей

Процесс разложения нитрозного газа в присутствии газообразных восстановителей значительно возрастает, за счет связывания выделяющегося кислорода восстановителями, что приводит к сдвигу равновесия реакции в сторону образования N_2 и O_2 .

Так, если без восстановителей степень разложения 5%-ного нитрозного газа составляла 46%, то в присутствии:

- СО она повышается до 77%,
- природного газа – до 87%,
- водорода – до 90%,
- аммиака – до 93%

Восстановительные методы:

Термическое разложение NO_x в потоке низкотемпературной плазмы с применением газообразных, жидких и твердых восстановителей

В качестве *жидких восстановителей* используют —
пары керосина, бензина.

Процесс термического разложения окислов азота жидкими восстановителями проводят в плазматронах, путем их введения в реакционную зону аппарата.

В потоке низкотемпературной плазмы (до 10 000 °С) происходит разложение окислов азота до нейтральных составляющих атмосферы ($\text{N}_2 + \text{O}_2$).

Восстановительные методы:

Термическое разложение NO_x в потоке низкотемпературной плазмы с применением газообразных, жидких и твердых восстановителей

При использовании в качестве восстановителей жидких углеводородов окислы азота разлагаются на **80-85%**.

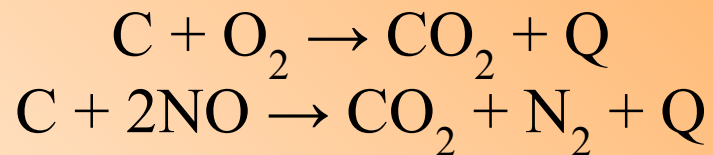
Недостатком очистки нитрозных газов с помощью газообразных и жидких восстановителей является то, что при большом объеме выбрасываемых газов он не обеспечивает предельно допустимой концентрации окислов азота в приземном слое. Поэтому его используют для систем, выбрасывающих в атмосферу не более 10–20 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ газа с любым начальным содержанием окислов азота.

Восстановительные методы:

Термическое разложение NO_x в потоке низкотемпературной плазмы с применением газообразных, жидких и твердых восстановителей

При использовании в качестве восстановителей твердых углеродсодержащих соединений, таких как **кокс, уголь и графит**, процесс разложение окислов сопровождается следующими

реакциями:



В таких процессах углерод выполняет **функцию** как **катализатора**, так и **топлива**.

Восстановительные методы:

Термическое разложение NO_x в потоке низкотемпературной плазмы с применением газообразных, жидких и твердых восстановителей

При этом разложение окислов азота в присутствии кокса начинается при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$.

При увеличении температуры степень и скорость разложения возрастают, в частности при $800\text{ }^\circ\text{C}$ степень разложения достигает 96% , а при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ близка к 100% .

Восстановительные методы:

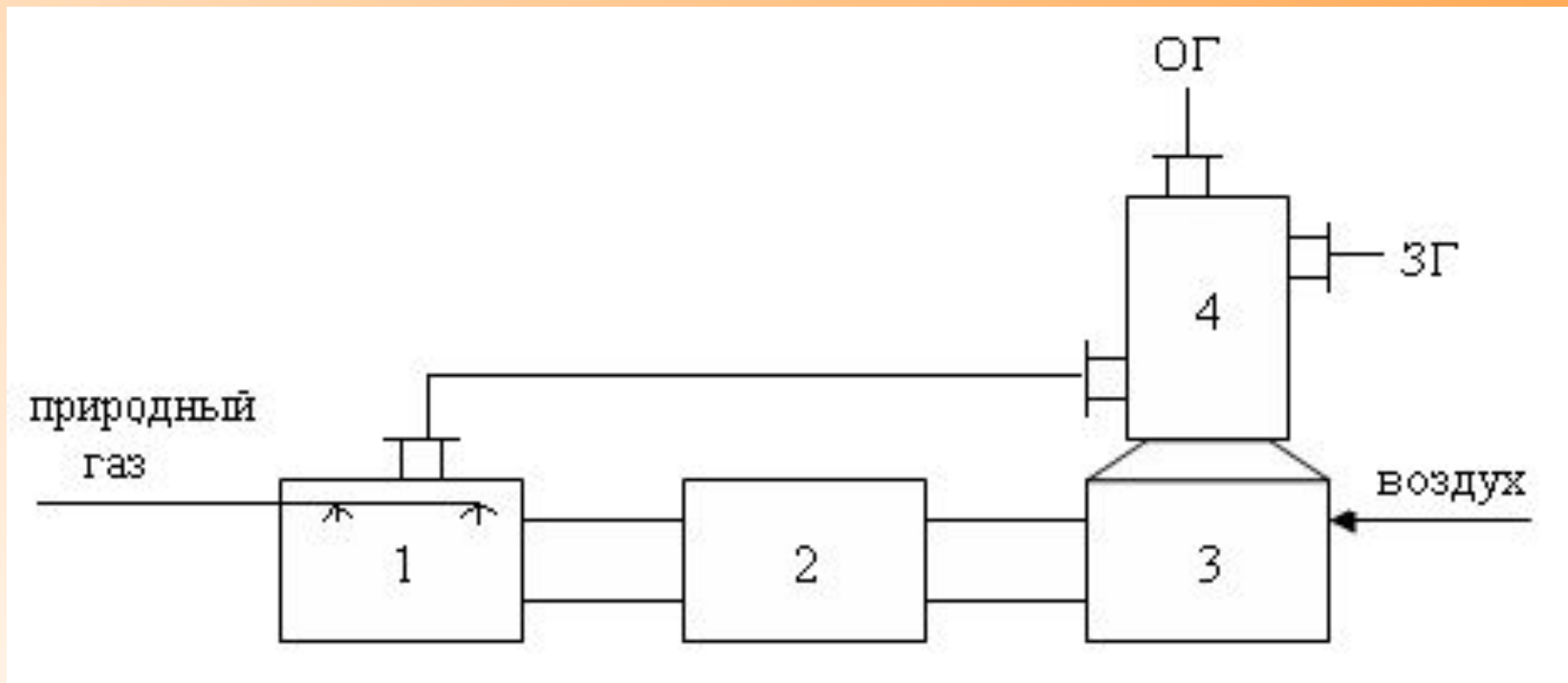
Термическое разложение NO_x в потоке низкотемпературной плазмы с применением газообразных, жидких и твердых восстановителей

Термическое разложение окислов азота основанное на их свойствах восстанавливаться до молекулярного азота при температуре 900-1100 °С в присутствии газа-восстановителя широко используется в практике санитарной очистке отходящих газов от окислов азота.

На этой основе разработан комбинированный метод очистки газа, состоящей из двух ступеней очистки с утилизацией тепла, что значительно повышает его технико-экономические показатели.

Восстановительные методы:

Схема промышленной установки термического разложения окислов азота



*1 – реактор; 2 – камера дожигания; 3 – камера смешения;
4 - теплообменник*

Восстановительные методы:

Каталитическое восстановление

Процесс каталитического восстановления происходит при контактировании нитрозных газов с газами-восстановителями на поверхности катализатора.

В качестве газа-восстановителя используют *метан, коксовый или природный газ.*

Любой из этих газов, так же как и нитрозный газ, не должен **содержать примесей сернистых соединений**, вызывающих отравление катализаторов.

Восстановительные методы:

Каталитическое восстановление

Эффективность процесса каталитического восстановления окислов азота определяется, прежде всего, активностью применяемого катализатора.

Высокой активностью обладают **катализаторы на основе платины, родия и палладия**, содержание которых в катализаторе составляет 0,1–2% (масс). Эти катализаторы обеспечивают высокую степень очистки газа (более 98%), остаточное содержание окислов азота не превышает $5-10^{-4}$ % (об.).

Широкому распространению каталитической очистки газов от окислов азота препятствует **высокая стоимость** применяемых катализаторов.

Восстановительные методы:

Каталитическое восстановление

Более дешевыми, но менее эффективными в эксплуатации (чувствительны к отравлениям, в частности присутствие в газе оксидов серы приводит к существенному снижению активности) катализаторы, включающие в состав более дешевые материалы, а именно **никель, медь, цинк, хром, ванадий** и др. элементы.

Такие катализаторы, как правило, менее активны, однако, целесообразность их использования в промышленности оправдана широкой доступностью и невысокой стоимостью.

Восстановительные методы: Каталитическое восстановление

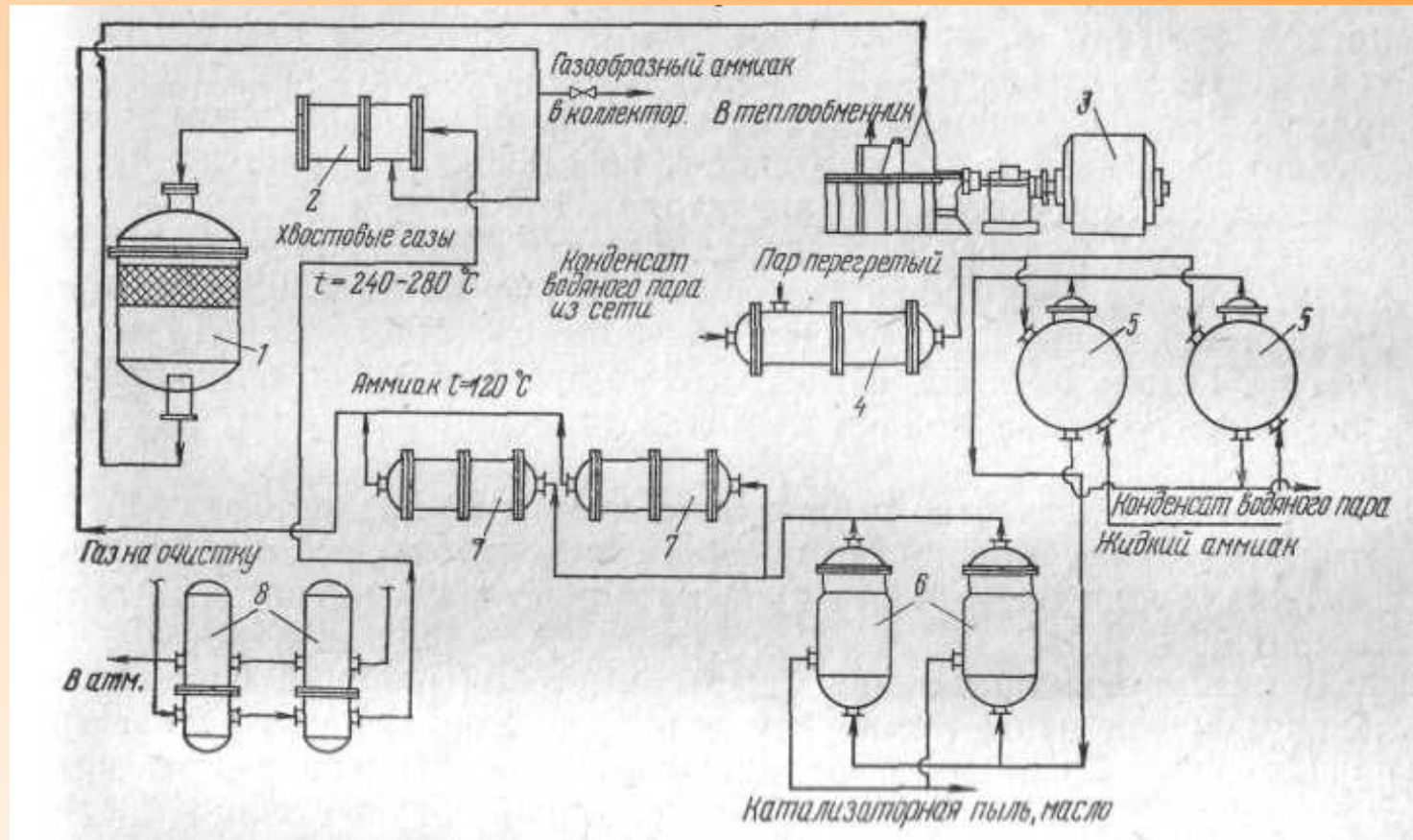


Схема каталитической очистки нитрозных газов:

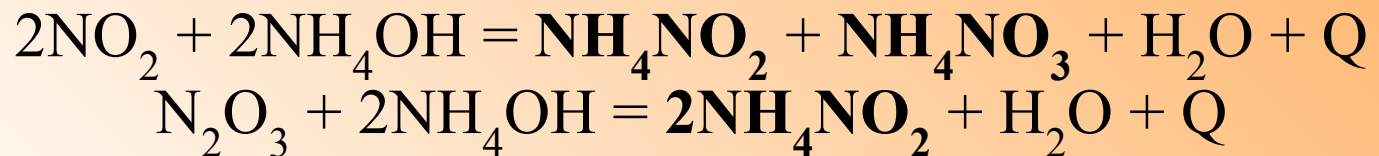
1 – реактор; 2 – смеситель; 3 – турбокомпрессор; 4 – подогреватель конденсата;
5 – испаритель жидкого аммиака; 6 – фильтр; 7 – подогреватель газообразного аммиака; 8 – подогреватель хвостовых газов

Восстановительные методы:

Перевод в соединения с низкой температурой разложения

Суть этого метода заключается в том, что к нитрозному газу, содержащему NO_2 и NO , добавляют газообразный аммиак, количество которого эквивалентно содержанию окислов азота в газе (для полного протекания экзотермических реакций расход аммиака увеличивают на 10-50%).

В присутствии водяных паров в газовой фазе протекает реакция взаимодействия аммиака с окислами азота:



Восстановительные методы:

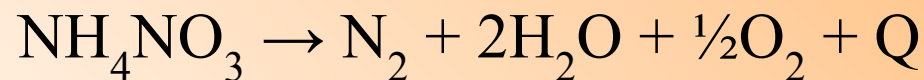
Перевод в соединения с низкой температурой разложения

Образующиеся при этом аэрозоли нитрита и нитрата аммония имеют температуру разложения в четыре-пять раз меньшую, чем окислы азота.

Известно, что нитрит аммония полностью, и с большой скоростью разлагается на нейтральные продукты при температуре 70–80 °С:



Нитрат аммония разлагается при более высокой температуре 230–240 °С:



Восстановительные методы:

Перевод в соединения с низкой температурой разложения

Преимущество данного метода состоит в том, что вследствие низких температур процесс взаимодействия аммиака и окислов азота протекает избирательно, без вовлечения в реакцию кислорода, для чего потребовалось бы вводить дополнительное количество газа-восстановителя.

К *недостаткам* метода следует отнести высокую стоимость аммиака и безвозвратную потерю ценных химических продуктов – окислов азота и аммиака.

Метод очистки газов от окислов азота применим для систем с относительно большим объемом выбрасываемых газов и низким содержанием в них окислов азота.

Восстановительные методы:

Разложение окислов азота жидкими восстановителями

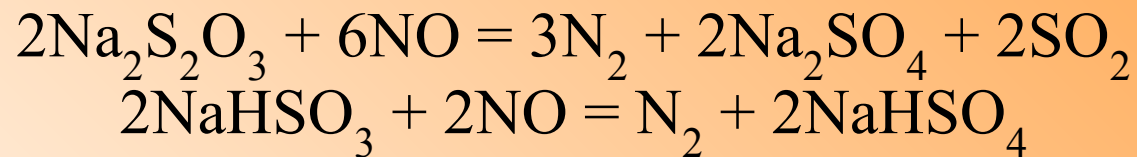
Для ряда производств, выбрасывающих, в атмосферу небольшие количества окислов азота и характеризующиеся отсутствием в газовой фазе кислорода используют разнообразные жидкие восстановители.

Среди которых, наибольшее распространение получили рабочие растворы FeSO_4 , FeCl_2 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – обладающие максимальной абсорбционной способностью.

Восстановительные методы:

Разложение окислов азота жидкими восстановителями

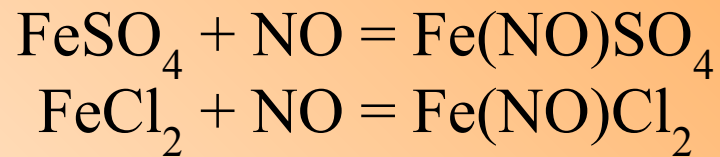
Так, 20%-ные растворы NaHSO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре восстанавливают окислы азота до элементарного азота по схеме:



Восстановительные методы:

Разложение окислов азота жидкими восстановителями

В то время как сульфат и хлорид двухвалентного железа при взаимодействии с нитрозными газами образуют комплексные соединения:



При нагревании до 95-100 °С комплексы $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$ и $\text{Fe}(\text{NO})\text{Cl}_2$ распадается и NO выделяется в чистом виде, а восстановленный раствор возвращается в производство.

Восстановительные методы:

Разложение окислов азота жидкими восстановителями

Поглотительная способность растворов зависит от концентрации в растворе их и окислов азота, температуры, среды (рН), примесей и т.д.

В частности, в **кислой среде** абсорбционная активность всех растворов снижается. Подщелачивание растворов до рН 10–11 повышает их активность.

Повышение **температуры** благоприятно сказывается на процессе разложения окислов азота (при увеличении температуры от 20 до 60 °С скорость восстановления NO увеличивается в два раза; при 60 °С и времени реакции 30 сек. NO полностью восстанавливается до N₂).

СОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Сорбционные методы основаны на поглощении окислов азота водными растворами щелочей, различными твердыми сорбентами и ионообменными смолами с последующим выделением концентрированной NO.



Сорбционные методы:

Поглощение водными растворами щелочей

При санитарной очистке газов от окислов азота, характеризующихся высокой концентрацией оксида азота (IV), целесообразно использовать щелочные поглотительные растворы.

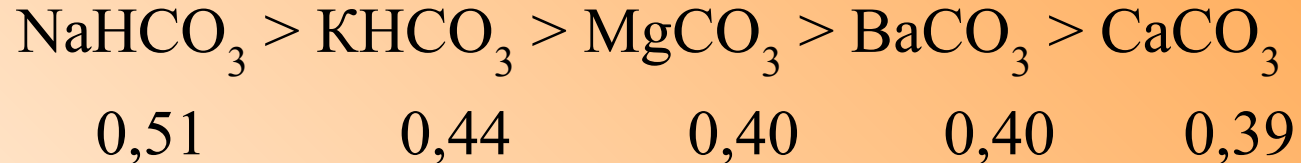
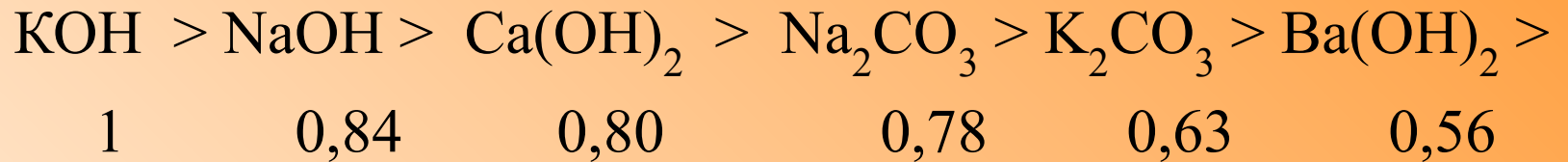
Такие методы очистки находят широкое применение в промышленности и позволяют наряду с санитарной очисткой газов попутно получать ценные соли, используемые в народном хозяйстве.

Для очистки нитрозных газов применяют различные водные растворы и суспензии, а именно, NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH , K_2CO_3 , KHCO_3 , Ca(OH)_2 , CaCO_3 , Mg(OH)_2 , MgCO_3 , Ba(OH)_2 , BaCO_3 , NH_4HCO_3 .

Сорбционные методы:

Поглощение водными растворами щелочей

При абсорбции окислов азота сравнительная активность щелочных растворов убывает в следующей последовательности:



При прочих равных условиях раствор KOH абсорбирует в 2,56 раза больше окислов азота, чем суспензия CaCO₃.

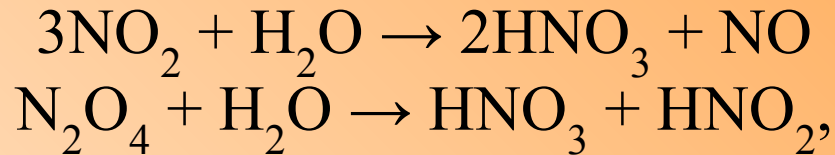
Различная активность щелочных растворов в значительной степени зависит от начального рН среды, устанавливающегося в водных растворах. Причем, активность растворов тем выше, чем выше рН среды.

Сорбционные методы:

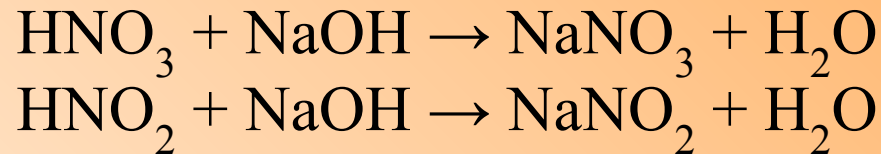
Поглощение водными растворами щелочей

Процесс абсорбции окислов азота щелочами протекает в 2 стадии:

1 стадия: взаимодействие окислов азота с водой с образованием кислот:



2 стадия: нейтрализация кислот щелочами:



В кислой среде при $\text{pH} < 7$ скорость кислотообразования будет уменьшаться вследствие увеличивающейся концентрации HNO_3 в растворе, а также распада HNO_2 .

В щелочной среде при $\text{pH} > 7$ образующиеся кислоты азотная (HNO_3) и азотистая (HNO_2) кислоты с большой скоростью вступают в реакцию нейтрализации

Сорбционные методы:

Адсорбция окислов азота твердыми сорбентами

Санитарная очистка газов от окислов азота с помощью таких традиционных твердых сорбентов таких как силикагель, цеолитов, активированного угля и др., не получила широкого промышленного применения в основном из-за дефицитности адсорбентов, их малой адсорбционной емкости и больших затрат тепла на регенерацию.

Сорбционные методы:

Адсорбция окислов азота твердыми сорбентами

В частности, при использовании **активных углей** при их контакте с оксидами азота возможен **значительный разогрев**, приводящий к возгоранию угля и даже взрывам.

Кроме того, активные угли характеризуются низкой механической прочностью и восстановительными свойствами, вызывающими **конверсию поглощаемого NO_2 в слабосорбирующийся NO** .

Сорбционные методы:

Адсорбция окислов азота твердыми сорбентами

Адсорбционная способность **силикагелей** несколько ниже, чем у активных углей, однако они лишены их недостатков (в частности, силикагели обладают более высокой механической прочностью и не нагреваются при взаимодействии с окислами азота).

Использование силикагелей позволяет достигаться очень высокую степень очистки (остаточная концентрация не превышает 0,005%), однако из-за **высокой стоимости сорбента** в промышленности процесс не реализован.

Сорбционные методы:

Адсорбция окислов азота твердыми сорбентами

Достаточно высокой поглотительной способностью характеризуются **цеолиты** (молекулярные сита).

Поглотительная способность этих адсорбентов при малых парциальных давлениях окислов азота на один–два порядка выше, чем у силикагелей.

Фактором, ограничивающим их промышленное применение является то, что наряду с процессами поглощения NO , одновременно протекают **процессы его диспропорционированием до NO_2 и N_2O** , в результате чего в очищенном газе содержатся значительные количества оксида диазота (N_2O).

Сорбционные методы:

Адсорбция окислов азота твердыми сорбентами

Для санитарной очистки газов от окислов азота используются такие новые природные адсорбенты как торф, лигнин, фосфатное сырье. Их основное *преимущество* в том, что после очистки эти сорбенты не нуждаются в регенерации и могут быть использованы в качестве **органоминеральных удобрений и промышленных реагентов**.

Например, при использовании в качестве сорбента торфа, предварительно обработанного аммиаком, отработанный сорбент представляет собой хорошо хранящееся неслеживающееся торфоазотное удобрение, пригодное для использования на любых почвах и содержащее 8–12% усвояемого азота и 27–30% хорошо усвояемых растениями гуминовых кислот.

Сорбционные методы:

Поглощение окислов азота ионообменными смолами с последующим выделением концентрированного NO

Аниониты обладают достаточно высокой поглотительной способностью к окислам азота.

Однако при их использовании в качестве сорбентов необходимо, чтобы газ был **предварительно осушен**, поскольку аниониты обладают малой кислотостойкостью, а присутствующая в очищаемых газах влага сорбируется наряду с оксидами азота.

Регенерацию насыщенного анионита проводят **острым паром**, конденсируя насыщенные пара оксида азота