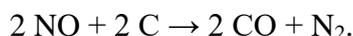


Практическая работа № 10. Очистка промышленных газовых выбросов от оксидов азота

Цель работы: ознакомиться с методами очистки промышленных газовых выбросов от оксида, произвести расчеты материального баланса протекающих реакций.

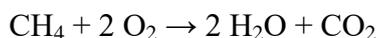
Термические методы восстановления оксидов азота

Оксиды азота способны восстанавливаться до молекулярного азота при высоких температурах в присутствии как твердых, так и газообразных восстановителей. Пропускание потока NO_x через слой раскаленного угля приводит к следующей реакции:



Однако такая реакция не обеспечивает эффективную очистку газовых выбросов от NO_x вследствие образования токсичного оксида углерода и окисления N_2 кислородом при высоких температурах. Поэтому такой метод не нашел практического применения.

При использовании газообразного метана для восстановления NO_x до молекулярного азота протекают следующие реакции:



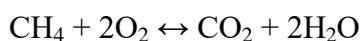
Термокаталитические методы восстановления оксидов азота

Процессы термокаталитического восстановления NO_x по сравнению с термическими характеризуются более низкой температурой, меньшим расходом газавосстановителя и высокой степенью очистки отходящих газов, удовлетворяющей санитарным нормам. Катализаторами термокаталитических процессов восстановления NO_x могут быть: платина, палладий, рутений, родий, никель, медь, хром, железо, сплавы никеля с хромом, меди с хромом и др., нанесенные на оксиды алюминия, цинка, силикагель.

В зависимости от избирательных от характера действия восстановителя по отношению к NO_x термокаталитические методы подразделяются на селективные и неселективные.

Неселективные методы термокаталитического восстановления оксидов азота в отходящих газах производства азотной кислоты

Хвостовые, или отходящие газы после абсорбционной колонны в производстве азотной кислоты содержат до 0,1–0,15 % об. (1,8–2,7 г/м³) оксидов азота. В этих процессах восстановители в первую очередь реагируют с кислородом, затем – с оксидами азота. Среди восстановителей наибольшее применение нашел метан:

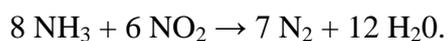
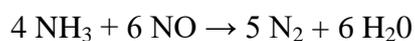


В агрегате АК-72 по производству азотной кислоты применяется палладиевый катализатор АПК-2, который состоит из носителя Al_2O_3 и 2 % нанесенного тонким слоем палладия. В качестве второго каталитического слоя используется таблетированный Al_2O_3 . Термокаталитическое восстановление NO_x метаном на катализаторе АПК-2 осуществляется при температурах 720–770 °С. Так как каждый процент кислорода при реакции с метаном повышает температуру катализатора примерно на 130 °С, а с водородом – на 160 °С, то разогрев катализатора при содержании кислорода в хвостовых газах до 3 % может достигать 800 °С, т.е. верхнего температурного предела его работоспособности. Поэтому содержание кислорода в хвостовых газах не должно превышать 3 % об.

При 10 % избытке метана по отношению к стехиометрии $\text{NO}_x:\text{CH}_4$ остаточная концентрация оксидов азота в отходящих газах не превышает 0,002–0,008 % об., или 30–120 мг/м³.

Селективное термокаталитическое восстановление оксидов азота в производстве азотной кислоты

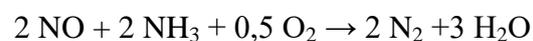
Сущность селективного термокаталитического восстановления NO_x до молекулярного азота заключается в том, что аммиак в определенных условиях избирательно взаимодействует с оксидами азота и не реагирует с кислородом:



Селективное восстановление NO и NO_2 аммиаком до молекулярного азота происходит с равной скоростью при температурах 250–450 °С на катализаторах из платины, оксидов меди, ванадия, магния и др. В отличие от неселективного термокаталитического процесса, селективное восстановление оксидов азота осуществляется при любых концентрациях кислорода в хвостовых газах с достижением степени очистки 98 % и больше. При соотношении $\text{NH}_3:\text{NO}_x$, равном (1,1–1,5):1, содержание оксидов азота в выхлопных газах не превышает 0,002–0,003 %.

Селективное термokatалитическое восстановление оксидов азота в дымовых газах (с высокими концентрациями NO_x)

Процесс селективного восстановления NO_x до молекулярного азота основан на следующих реакциях:



В большинстве дымовых газов содержание NO до выхода из выхлопной трубы составляет 80–90 %. Для достижения степени очистки 90 % молярное соотношение NH₃: NO должно быть (1,05–1,1):1,0, при этом остаточное содержание аммиака в дымовых газах составляет не менее 15 мг/м³, что обуславливает уменьшение соотношения NH₃: NO до близкого к эквимолекулярному, и вследствие этого степень очистки от оксидов азота не превышает 80 %.

Температура термokatалитического восстановления находится в пределах 300–400 °С. Среди катализаторов наиболее промышленное применение нашел оксид ванадия на носителе из оксида титана (V₂O₅/TiO₂).

Абсорбционные методы очистки газовых выбросов от оксидов азота

В качестве абсорбентов оксидов азота преимущественно используются вода и водные растворы оснований.

Устранение трудностей, связанных с плохой растворимостью NO достигается следующими способами:

- окислением оксида азота в газовой фазе кислородом в NO₂, который хорошо растворяется в воде и водных растворах щелочей с образованием азотной кислоты или солей азотной кислоты;
- использованием для поглощения оксидов азота селективных абсорбентов;
- окислением в жидкой фазе или использованием жидкофазных катализаторов абсорбции и перевода оксида в химически активные соединения.

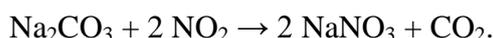
Окисление оксида азота в газовой фазе до диоксида азота и последующая абсорбция водой и растворами щелочей

Процесс абсорбции оксидов азота водой применяется в производстве азотной кислоты. Лимитирующей стадией процесса является реакция:



С увеличением температуры скорость реакции NO с O₂, в отличие от других химических реакций, уменьшается. По этой причине при температурах ниже 150 °С в смеси присутствует в основном NO₂, а выше 600–700 °С – только NO. Скорость реакции оксида азота с кислородом по мере уменьшения концентрации NO быстро идет на убыль.

В качестве абсорбентов используют растворы NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, KOH и др. В основе поглощения NO_x растворами оснований и солей лежат следующие реакции:



Использование 10–15 %-ного раствора щелочи позволяет снизить концентрацию NO в отходящих газах до 0,02–0,025 % об., т.е. до 0,4 г/м³. Аналогичная реакция протекает и при использовании карбоната натрия:



Если газ окислен слабо, т.е. в нем наряду с NO₂ содержится заметное количество NO, то реакция ведет к образованию большего количества нитритов, чем нитратов:

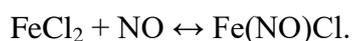
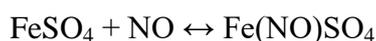


Поэтому очистка растворами оснований эффективна лишь при доле NO₂ > 0.5

Недостатком щелочной очистки отходящих газов от оксидов азота является образование ядовитых нитритов.

Селективные абсорбенты для поглощения оксида азота

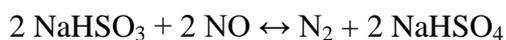
Очистка газов от оксида азота в отсутствие в газовой фазе кислорода может осуществляться с применением растворов FeSO₄, FeCl₂, NaHSO₃ и Na₂S₂O₃:



Наиболее доступным и эффективным является раствор FeSO₄. При этом могут быть использованы даже травильные растворы, содержащие сульфит железа. Обычно абсорбция может осуществляться при 20–25 °С даже если концентрации сульфита железа небольшие. Для предохранения от окисления FeSO₄ кислородом воздуха до Fe₂(SO₄)₃ необходимо, чтобы в растворе содержалось 0,5–1,5 % серной кислоты.

Образующиеся комплексы при нагреве до 100 °С диссоциируют с выделением оксида азота, а раствор циркулирует по замкнутому циклу.

Абсорбция оксида азота растворами NaHSO₃, Na₂S₂O₃ сопровождается выделением молекулярного азота:



Селективное поглощение оксида азота с растворами протекает при температурах 20–40 °С.

Очистка дымовых газов от оксидов азота и диоксида серы растворами карбамида

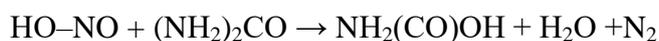
Карбамидный метод используется при очистке отходящих газов от оксидов азота на предприятиях цветной металлургии и его эффективности составляет 95 %. Раствор карбамида одновременно с оксидами азота способен также поглощать диоксид серы. Это позволяет осуществить очистку дымовых газов от NO_x и SO_2 раствором карбамида в одном и том же абсорбере.

Химизм процесса поглощения оксидов азота и диоксида серы из дымовых газов:

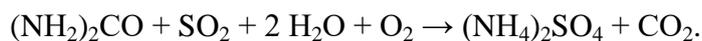
Растворение газов в воде и образование азотистой кислоты



Взаимодействие азотистой кислоты с карбамидом:



Взаимодействие диоксида серы с карбамидом с образованием сульфата аммония:



Суммарная реакция карбамида с оксидами азота и диоксидом серы может быть представлена в следующем виде:

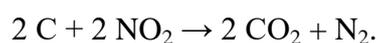


Для достижения степени очистки 95 % при концентрациях в газовом потоке NO_x и SO_2 0,1–0,2 г/м³ необходимо, чтобы концентрация карбамида составляла порядка 40 г на 1 литр поглотителя.

Адсорбционные методы улавливания оксидов азота из газов

Рассмотренные методы иногда не позволяют решить проблему очистки газов от оксидов азота, особенно когда газовые выбросы непостоянны. Например, это характерно для производства нитросоединений, при травлении металлов и т.д., где концентрация оксидов азота может быстро меняться от 0 до 5 %. Обычно в таких ситуациях газы выбрасывают в атмосферу, так как общий их объем невелик.

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.

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.

Значительный интерес для адсорбционной очистки газовых потоков небольших объемов от оксидов азота представляют цеолиты. Это пористые алюмосиликаты кристаллической структуры. Известны цеолиты с различными содержаниями SiO_2 и Al_2O_3 . Цеолиты, в которых соотношение $n = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10$, обладают достаточной стойкостью к воздействию кислот (морденит, клиноптилолит).

Поэтому процесс адсорбционной очистки удобно осуществлять в виде двух стадий: абсорбция NO_x водой и адсорбционная очистка газового потока с уменьшенным содержанием оксидов азота. Насыщенный цеолит десорбируют острым паром

Задание на расчет: произвести расчеты материального баланса указанных в методических рекомендациях процессов очистки по каждому методу, в расчете на 100 кг NO