

СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДЯЩИХ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ

Рогожников Д.А., Карелов С.В., Мамяченков С.В., Анисимова О.С.

ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина”, Екатеринбург, Россия (620002, Мира, 19, (343) 375-47-95, bikkembergs87@yandex.ru)

Наиболее серьезной экологической проблемой металлургической отрасли являются выбросы отходящих газов, содержащие токсичные вещества, в том числе и оксиды азота. В рамках данных исследований, направленных на разработку и внедрение экологически чистых производственных технологий, обеспечивающих высокие санитарные требования к работе азотных предприятий страны, выявлены основные способы улавливания оксидов азота с целью их полезного использования или полного их разложения до элементарного азота перед выбросом в атмосферу. Показано, что использование отходящих нитрозных газов позволяет достичь существенного уменьшения негативного влияния оксидов азота на окружающую среду. Помимо этого, за счет улавливания выделяемых при выщелачивании техногенных отходов вредных компонентов удается снизить материальные затраты, используя получаемую азотную кислоту как реагент при выщелачивании, то есть возвращая ее в голову технологической цепочки.

Ключевые слова: вторичное сырье, охрана окружающей среды, нитрозные газы.

UTILIZATION METHODS OF EXHAUST NITROUS GASES

Rogozhnikov D.A., Karelov S.V., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S.

“Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin”
Ekaterinburg, Russia (620002, Mira, 19, (343) 375-47-95, bikkembergs87@yandex.ru)

The most serious environmental problem metallurgical industry are emissions of waste gases containing toxic substances, including nitrogen oxides. As part of these studies to the development and implementation of cleaner production technologies to ensure high sanitary requirements for use of nitrogenous companies in the country, identified the main ways to capture the nitrogen oxides to their lives or their complete decomposition to elemental nitrogen before release into the atmosphere. It is shown that the use of waste nitrous gases can achieve a significant reduction of the negative impact of nitrogen oxides on the environment. In addition, due to trapping emissions by industrial wastes leaching of hazardous components can reduce material costs by using the obtained nitric acid as the leaching agent, that is, returning it to the head of the technological chain.

Key words: secondary resources, environmental protection, nitrous gases.

Введение

В последнее время все большее значение приобретают проблемы защиты окружающей среды в связи с увеличением негативного антропогенного воздействия на нее человека. Ухудшение экологической обстановки приводит к техногенным катаклизмам различных масштабов – развитию заболеваний организмов, ухудшению качества товаров и продуктов, сокращению срока службы строений, машин, приборов вследствие коррозии и др.

Металлургическая промышленность вносит значительный вклад в регресс экоразвития нашей страны. Наиболее серьезной экологической проблемой отрасли являются выбросы отходящих газов, содержащие токсичные вещества, в том числе и оксиды азота.

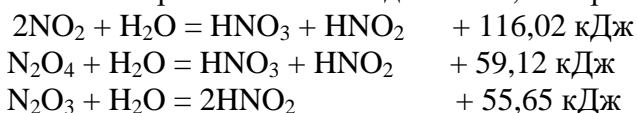
Предельно-допустимое среднесуточное содержание оксидов азота в пересчете на N_2O_5 в атмосферном воздухе населенных мест не должно превышать $0,1 \text{ мг/м}^3$ при одновременном соблюдении требования о разовом максимальном содержании оксидов азота не более $0,3 \text{ мг/м}^3$ [1].

Целью данных исследований является разработка и внедрение экологически чистых производственных технологий, обеспечивающих высокие санитарные требования к работе азотных предприятий страны.

В связи с этим, нами проведены исследования по выявлению основных способов улавливания оксидов азота с целью их полезного использования или полного их разложения до элементарного азота перед выбросом в атмосферу.

Данные исследования актуальны в связи с разрабатываемой технологией переработки многокомпонентных техногенных отходов, основанной на выщелачивании вторичного сырья азотной кислотой.

Образующиеся при выщелачивании оксиды азота перерабатывают в неконцентрированную азотную кислоту посредством их поглощения из газовой фазы водой или разбавленной азотной кислотой. Для этого нитрозные газы охлаждают и направляют в поглотительные башни или абсорбционные колонны, где происходит окисление NO и поглощение образовавшихся оксидов азота. В зависимости от условий охлаждения и окисления в газовой фазе могут присутствовать различные оксиды азота, которые реагируют с водой по реакциям [6]:



С практической точки зрения не имеет значения, что реагирует с водой – двуокись или четырехокись азота, так как скорость их взаимного превращения очень велика, а количество образующихся из NO₂ и N₂O₄ азотистой и азотной кислот одинаково.

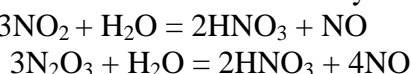
Процесс получения азотной кислоты связан с растворением в воде NO₂, N₂O₄ и N₂O₃. В газовой фазе в результате взаимодействия паров воды с оксидами азота образуется также незначительное количество азотной и азотистой кислот.

Азотистая кислота малоустойчива и разлагается с образованием азотной кислоты и окиси азота по суммарной реакции:



Расчеты показывают [1], что при обычных условиях равновесное содержание азотистой кислоты в разбавленной азотной кислоте очень мало. Скорость разложения азотистой кислоты с повышением температуры резко увеличивается, однако и при обычной температуре скорость этой реакции очень велика.

Суммарные реакции образования азотной кислоты с учетом разложения азотистой кислоты описываются уравнениями:



По литературным данным [4] известно, что при степени окисления газа менее 50 % растворы азотной кислоты поглощают оксиды азота в виде NO+NO₂. При высокой степени окисления газа происходит поглощение оксидов азота в виде NO₂.

Учитывая малое количество трехокси азота в газе, обычно все расчеты проводят исходя из уравнения реакции.

Расчет равновесного состава оксидов азота над азотной кислотой показывает, что при парциальном давлении двуокиси азота 0,1 атм. получение азотной кислоты, имеющей концентрацию более 60 % HNO₃, практически затруднительно. Присутствие в газовой фазе окиси азота смещает равновесие реакции влево. Поэтому в производственных условиях при атмосферном давлении трудно получить кислоту с концентрацией выше 50 %, а при 8 атм. – более 60 %.

Главными факторами, определяющими высокую скорость образования азотной кислоты, являются проведение абсорбции под давлением при пониженных температурах с применением богатых по содержанию оксидов азота нитрозных газов и создание условий для более полного соприкосновения газа с жидкостью.

Существующие методы очистки подразделяются на три группы [2, 7]:

- поглощение оксидов азота жидкими сорбентами;
- поглощение оксидов азота твердыми сорбентами;
- восстановление оксидов азота до элементарного азота на катализаторе.

Наиболее распространенным методом является очистка газов от оксидов азота путем поглощения их растворами Na₂CO₃ и Ca(OH)₂, сравнительно реже — NaOH и KOH.

Метод щелочной очистки требует больших капитальных затрат и эксплуатационных расходов, но главный его недостаток в том, что степень абсорбции оксидов азота не превышает 60—75 % и, таким образом, этот метод не обеспечивает санитарной нормы очистки газов.

Полученные в процессе очистки щелока нуждаются в дальнейшей многостадийной переработке для получения из них твердых солей. Метод поглощения оксидов азота твердыми сорбентами — силикагелем, алюмогелем, активированным углем и другими твердыми поглотителями — не нашел промышленного применения из-за сложности, малой надежности и дороговизны.

Метод каталитического восстановления оксидов азота начал применяться только в последние годы и пока является наиболее совершенным методом.

Главными его недостатками являются:

- большие капитальные затраты;
- громоздкость оборудования, изготовляемого из дефицитной нержавеющей стали;
- необходимость применения дорогостоящего катализатора;
- большие потери катализатора при регенерации;
- значительные расходы газов восстановителей (H_2 , CH_4 или CO).

В результате каталитической очистки в атмосферу выбрасывается другой ядовитый газ — окись углерода в количестве 0,10-0,15 %. Кроме того, каталитическая очистка не предусматривает утилизацию оксидов азота и применима лишь в случае очистки слабо концентрированных газов, содержащих лишь до 0,5 % $NO+NO_2$ и до 4-5 % кислорода.

Основная трудность очистки выхлопных газов от оксидов азота состоит в том, что в газах присутствуют оксиды азота с различной степенью окисленности:

- газы слабо окисленные (содержание окиси азота в газе более 60 % от общего количества $NO+NO_2$)
- средне окисленные (содержание NO в пределах 45-60 %)
- высоко окисленные (оксиды азота преимущественно в виде NO_2 более 60-70 % от их общего количества).

Наиболее трудно производить очистку слабо окисленных газов. Двухокись и высшие оксиды азота сравнительно хорошо поглощаются водой и водными растворами некоторых солей, окись азота (NO) большинством из указанных растворов не поглощается. Для полного поглощения оксидов азота из газовых смесей необходимо предварительное окисление NO до NO_2 не менее чем на 50-55 %. Разработаны конструкции абсорбционных аппаратов, работающих при высоко турбулентном режиме, — это механические ротационные аппараты горизонтального и вертикального типов и полые распылительные абсорберы [9].

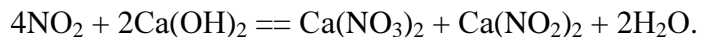
Поглощение оксидов азота жидкими сорбентами проводят в механических абсорберах с большим числом оборотов. Влияние гидродинамических условий на скорость абсорбции оксидов азота определялись в механических абсорберах с большим числом оборотов, а в качестве поглотителей испытывались растворы $Ca(OH)_2$, NH_3 , Na_2CO_3 и др.

Горизонтальный механический абсорбер представляет собой разъемный цилиндр, выполненный из нержавеющей стали. Внутри цилиндра на подшипниках установлен вал с закрепленными на нем перфорированными дисками. Вал приводится в движение электродвигателем через редуктор или клиноременную передачу.

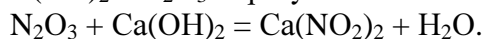
На 1/3 диаметра диски имеют радиальные разрезы, с помощью которых формируются лопатки, отогнутые навстречу друг другу под углом 15-17°. Области между дисками в аппарате разделены полудисками, создающими зигзагообразное движение газа в аппарате.

При вращении дисков лопатки захватывают жидкость, которая заполняет нижнюю часть аппарата и распыляет ее по всему объему аппарата, при этом обеспечивается интенсивное перемешивание газа с жидкостью и высокоразвитая поверхность контакта фаз.

Поглощение оксидов азота раствором $Ca(OH)_2$ протекает с образованием нитрит-нитратных солей по уравнению:



В случае взаимодействия $Ca(OH)_2$ с N_2O_3 образуется только $Ca(NO_2)_2$ по уравнению:



Механические абсорберы являются эффективными массообменными аппаратами, но применение их наиболее целесообразно при переработке сравнительно небольших количеств газа.

Очистка газов от оксидов азота в равнопроточной полой башне

Основным аппаратом является полый равнопроточный абсорбер, представляющий собой цилиндрическую башню, в верхней части которой установлен центробежный объемный распылитель.

Газ, содержащий оксиды азота, из общего газопровода, по трубе, через задвижку поступает в аппарат барботажного типа, в котором регулируется степень окисленности оксидов азота, а в случае необходимости и концентрация газа. Из барботера газ через теплообменник и измерительную диафрагму поступает в абсорбционную башню, в нижней части которой размещен экран из слоя колец Рашига. Благодаря экрану газ равномерно распределяется по всему сечению башни и движется противотоком навстречу диспергируемой жидкости. С целью создания равномерного движения газа по сечению в верхней части башни устанавливается второй экран, пройдя через который газ через выхлопную трубу выбрасывается в атмосферу. Поглотительная жидкость поступает из напорного бака через вентиль и ротаметр в приемную камеру распылительного устройства. Распыленная жидкость, благодаря наличию в башне отражательных колец, равномерно распределяется по всему сечению башни. Через штуцер жидкость поступает в приемный сосуд, оборудованный гидравлическим затвором, а оттуда забирается насосом и снова подается в напорный бачок. Количество поступающего на абсорбцию нитрозного газа регулируется с помощью задвижки и измерительной диафрагмы. Температура газа меняется при прохождении через трубчатый теплообменник, в межтрубное пространство которого подается холодная вода или пар.

Температура поглотительного раствора изменяется путем предварительного подогрева или охлаждения его в приемном бачке. Средняя температура в зоне реакции измеряется с помощью ртутного термометра.

Установлено, что в полых распылительных абсорберах может быть достигнута высокая степень абсорбции оксидов азота до 86-88 % и более.

Очистка газов от оксидов азота в аппаратах комбинированного типа

Разработана конструкция абсорбционного аппарата [3], в нижней части которого установлен механический разбрызгиватель, приводимый во вращение электродвигателем через клиноременную передачу. Такие абсорберы успешно эксплуатируются на предприятиях, выбрасывающих газы с большим содержанием оксидов азота. Комбинированные аппараты или вертикальные механические абсорберы хорошо зарекомендовали себя в эксплуатации. Некоторые из этих установок, предназначенные для санитарной очистки газов от оксидов азота, включают две ступени абсорбции с одним или двумя различными поглотителями. На одной из действующих установок в качестве поглотителя первой ступени применяется раствор NaOH, а на второй ступени для доочистки газа используется слабый водно-аммиачный раствор, содержащий до 1,5-2,0 % аммиака.

Газы, поступающие на очистку, проходят по газоходу через клапан и поступают в общий коллектор. Пройдя регулятор напора, газ через магистральный клапан направляется по газоходу в абсорбер первой ступени.

Если температура поступающего газа ниже 0 °С, то он дополнительно нагревается до 10-30 °С в теплообменнике, в межтрубное пространство которого подается пар. Регулятор напора автоматически, независимо от давления в общем коллекторе, обеспечивает определенный равномерный расход газа в течение всего периода его подачи в абсорбер. Если газ имеет температуру 250-350 °С, то он, как правило, содержит большое количество NO и поэтому, кроме охлаждения, нуждается в доокислении. С этой целью газ направляется через клапан в теплообменник, где охлаждается до температуры 18-30 °С и далее поступает в регулятор напора, после чего направляется в доокислитель. Сюда же высоконапорным вентилятором через клапан подается воздух, в количестве необходимом для окисления окиси азота. Объем доокисления рассчитан таким образом, что проходящий через него газ успевает

окислиться не менее чем на 50 %, что необходимо для полной очистки газов от оксидов азота. Охлажденный и окисленный газ по газоходу поступает на очистку в абсорбер первой ступени. Система очистки газов состоит из двух последовательно установленных абсорберов, имеющих автономное орошение.

Орошение абсорбера первой ступени производится 8-10-процентным водным раствором NaOH, второй ступени — 3-4-процентным водным раствором NH₄OH с помощью центробежных насосов. Приготовление рабочих растворов NaOH и NH₄OH осуществляется в специальных баках. Уровень приготовления автоматически поддерживается уровнемером, поплавками и регуляторами.

Отделение капелек жидкости от очищенного газа происходит на колпачковой тарелке. Остановка системы производится автоматически, как только давление во входных штуцерах понизится и сработает реле давления. Автоматическое управление второй системой, работающей на аммиачной воде, осуществляется по аналогичной схеме. При использовании более концентрированных растворов увеличиваются потери аммиака с отходящими газами.

При работе установки уже после первого каскада щелочной очистки концентрация оксидов азота в газе составляет 0,12-0,63 %. Степень очистки газа при этом равна 95-99 %. После аммиачного каскада очистки оксиды азота в отходящем газе не обнаруживаются.

Успешная очистка газов от оксидов азота до санитарных норм достигается и в случае, если орошение второго абсорбера производится раствором NaOH.

Очистка газов от слабоокисленных оксидов азота

Наибольшую трудность в промышленных условиях представляет поглощение оксидов азота с низкой степенью окисленности. Из-за избыточного количества окиси азота в этих газах необходимо подобрать такой поглотитель, который вступал бы в химическое соединение с NO или окислял ее до высших оксидов. К первой группе относятся растворы солей кобальта, никеля, меди, марганца, двухвалентного железа, сульфиты натрия и аммония, ко второй — окислители, растворы перекиси водорода, марганцевокислого калия и др.

Поглощение окиси азота *растворами сернокислой закиси железа*. Пределом химической сорбции NO раствором FeSO₄ является молярное отношение NO к Fe²⁺ равное 1:1. Присутствие в растворе FeSO₄ серной и азотной кислот, солей или органических добавок снижает поглотительную способность раствора. При сравнительно низких концентрациях NO в газе, в интервале скоростей газа от 0,1 до 1 м/сек, коэффициенты абсорбции NO увеличиваются пропорционально степени 0,8 линейной скорости газа.

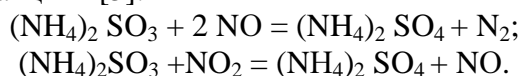
При абсорбции NO в условиях высоко турбулентного режима основными факторами, определяющими скорость процесса, являются:

- окружная скорость дисков;
- объемная скорость газа;
- парциальное давление окиси азота в газе.

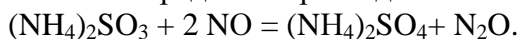
Абсорбция NO растворами FeSO₄ при интенсивном перемешивании газовой и жидкой фазы протекает со значительной скоростью, превышающей скорость абсорбции оксидов азота растворами щелочей при тех же условиях. Для очистки газа от небольших концентраций оксидов азота могут быть применены отбросные травильные растворы металлообрабатывающих заводов с последующей регенерацией раствора и получением окиси азота в концентрированном виде.

Поглощение окиси азота растворами сульфита аммония

Процесс очистки газов от оксидов азота (при малой степени окисленности) раствором сульфита аммония основан на реакциях [5]:



При поглощении NO раствором сульфита аммония получается комплексная соль, стойкая лишь в щелочной среде. В кислой среде соль распадается на сульфат аммония и закись азота:



Таким образом, в результате очистки газа от оксидов азота образуется сульфат аммония и закись азота.

Окисление и абсорбция оксидов азота водными растворами окислителей

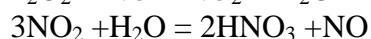
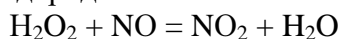
В основе этого метода лежат процессы взаимодействия окиси азота с водными растворами H_2O_2 , KMnO_4 , KClO_3 , KClO , NaClO , NaClO_2 , Na_2O_2 , PbO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др. Образующаяся в процессе окисления NO азотная кислота вступает в реакцию с продуктами распада окислителя, при этом в растворе образуются соответствующие соли азотной кислоты.

Скорость окисления NO жидкими окислителями на один–два порядка больше, чем скорость окисления окиси азота кислородом в газовой фазе. Однако жидкие окислители имеют относительно высокую стоимость, поэтому применение их может быть оправдано лишь в отдельных специфических условиях.

Очистка газов от оксидов азота водными растворами перекиси водорода

Применение окиси азота для окисления слабого водного раствора перекиси водорода не загрязняет раствор побочными продуктами.

Взаимодействие перекиси водорода с окисью азота в общем виде может быть представлено уравнениями:

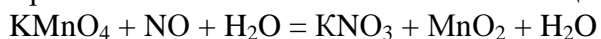


Образующаяся в процессе реакции азотная кислота может быть возвращена в систему или использована для других целей.

Очистка слабоокисленных выхлопных газов от оксидов азота растворами 3-5-процентной перекиси водорода может успешно заменить щелочной метод.

Абсорбция слабоокисленных оксидов азота водными растворами перманганата калия

Реакция взаимодействия перманганата калия с окисью азота в общем виде может быть выражена уравнением:



Образующиеся при этом продукты реакции могут быть использованы как добавка к удобрениям.

Характерной особенностью процесса абсорбции оксидов азота водными растворами KMnO_4 является полное окисление и поглощение малых концентраций NO (до 0,1-0,2 %). Процесс необходимо вести в щелочной среде, так как при этом достигается увеличение степени абсорбции оксидов азота.

Поглощение высокоокисленных оксидов азота

На многих предприятиях в атмосферу выбрасываются значительные количества NO_2 , N_2O_3 и паров азотной кислоты. Высоко окисленные оксиды азота и пары HNO_3 хорошо поглощаются водными растворами щелочей в аппаратах любого типа с образованием ценных нитрит-нитратных солей. В отдельных случаях и оксиды азота при их небольшом содержании могут поглощаться такими поглотителями (раствор мочевины и др.), которые обеспечивают разложение оксидов азота на нейтральные продукты.

При поглощении оксидов азота раствором мочевины происходит восстановление их до N_2 и H_2O по уравнению: $\text{N}_2\text{O}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$

Поглощение оксидов азота раствором мочевины производится в механическом абсорбере с большим числом оборотов.

Адсорбция оксидов азота твердыми сорбентами

Методы адсорбции оксидов азота из газов твердыми сорбентами позволяют осуществить тонкую очистку газа от оксидов азота, а также получить концентрированные оксиды азота путем десорбции их из сорбента изолированным теплоносителем.

До настоящего времени наиболее эффективным сорбентом являлся активированный уголь, однако в процессе адсорбции и особенно десорбции он быстро окисляется, вследствие чего возникает опасность самовозгорания сорбента; кроме того, активированный уголь имеет низкую механическую прочность. Алюмогель имеет сравнительно небольшую адсорбционную емкость и недостаточную стойкость.

В качестве твердых сорбентов исследованы активированный уголь, силикагель, алюмогель, алюмосиликат и синтетические цеолиты. Лучшим из испытанных сорбентов являются синтетические цеолиты и алюмосиликат; первые три сорбента непригодны для

длительной адсорбции оксидов азота. Синтетические цеолиты имеют сильно развитую поверхность и обладают хорошими сорбционными свойствами.

Алюмосиликатный сорбент является эффективным поглотителем оксидов азота и высокостоек в процессе регенерации. Сочетание его высокой поглотительной способности с механической прочностью, твердостью и термостойкостью определяет целесообразность его применения для сорбции оксидов азота. Кроме того, алюмосиликатный сорбент каталитически ускоряет процесс окисления NO, что позволяет применять его для очистки среднеокисленных газов.

Очистка газов от оксидов азота и других примесей торфощелочными сорбентами с получением торфоазотных удобрений

С целью улавливания оксидов азота разработан метод адсорбции оксидов азота из газа торфощелочными сорбентами в аппарате с кипящим слоем. Наиболее дешевым и доступным является сорбент, состоящий из торфа и извести (пушонки). При больших скоростях процесса степень улавливания оксидов азота этим сорбентом достигает 96-99 %. Торф сам является хорошим сорбентом и довольно интенсивно поглощает оксиды азота; при этом, благодаря присутствию в газе кислорода и оксидов азота, значительная часть углерода торфа окисляется до хорошо усвояемых растениями гуминовых кислот. Присутствие в торфе порошкообразного CaO улучшает процесс поглощения оксидов азота.

Еще больший эффект дает применение торфа, предварительно обработанного аммиаком или при добавке аммиака к торфу непосредственно в кипящем слое, что приводит к практически полному поглощению оксидов азота из газа. Вместе с тем, торф способствует окислению нитритных солей до нитратных.

Попутно с очисткой газов от оксидов азота, двуокиси серы, тумана и брызг серной кислоты получают торфоазотные удобрения.

Известны исследования поглощения оксидов азота органическими сорбентами, в качестве абсорбера использовали водные растворы *трибутилфосфата (ТБФ)* [8]. Перспектива применения ТБФ в технологии для очистки оксидов азота – его высокая абсорбционная емкость и скорость поглощения, десорбция происходит достаточно легко при снижении давления или нагревании до 369-378 К.

При неоднократном использовании ТБФ скорость абсорбции не снижается.

Установлено, что поглощение оксидов азота ТБФ сопровождается образованием сольватов $\text{TBF} \cdot \text{NO}_2$ или $2(\text{TBF}) \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ и физическим растворением NO_2 при растворении сверхстехиометрического. С уменьшением окисленности газа возрастает общая растворимость оксидов азота за счет поглощения N_2O_3 .

Влияние давления на процесс абсорбции изучали при следующем изменении физико-химических и гидродинамических параметров: давление – 0,35-1,0 МПа, концентрация оксидов азота – 0,04-5,8 % об., степень окисленности – 30-95 %, кислотность – до 15 мас. %, высота перелива жидкости на тарелке – 0,035-0,1 м, реальная линейная скорость газа (W) в абсорбере – 0,25-0,6 м/с, плотность орошения – 0,85-5,1 м³/м² ч, температура – 293-319 К.

Исследования в абсорбционной колонне с изменением давления проводили как при постоянном значении F - фактора (фактор, отвечающий за постоянство гидродинамической обстановки в барботажном абсорбере), где $F = W \sqrt{P}$, так и при неизменной W.

Показано, что скорость абсорбции линейно возрастает с ростом концентрации и окисленности оксидов азота при всех изученных давлениях за счет увеличения движущей силы процесса при изменении концентрации оксидов азота от 0,2 до 5,8 % об. При концентрациях оксидов азота менее 0,2 % об. линейная зависимость $V=f(\Delta)$ нарушается, что связано, вероятно, с изменением механизма взаимодействия NOx с ТБФ.

Из анализа экспериментальных данных сделан вывод о поглощении не только высших оксидов азота $\text{NO}_2(\text{N}_2\text{O}_4)$, но и NO в виде N_2O_3 , что подтверждается высокими степенями абсорбции низко окисленных нитрозных газов.

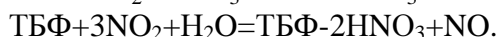
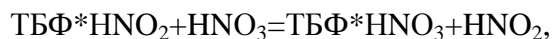
Установлено, что с ростом общего давления, при F и $C^T_i = \frac{1}{C_0}$ равных const, скорость абсорбции возрастает пропорционально $P^{0,5}$ за счет увеличения движущей силы процесса при одновременном уменьшении коэффициента массопередачи в степени $n=-0,5$. При постоянстве парциальных давлений оксидов азота с ростом давления скорость абсорбции уменьшается пропорционально $P^{0,5}$ за счет уменьшения коэффициента массопередачи, пропорционального $P^{0,5}$.

Показано, что при увеличении общего давления при $W=const$ и постоянной концентрации оксидов азота скорость абсорбции возрастает пропорционально $P^{0,96}$. При постоянстве парциальных давлений оксидов азота скорость абсорбции уменьшается пропорционально $P^{-0,03}$.

Полученный характер изменения скорости абсорбции и коэффициента массопередачи с ростом давления при F и $W=const$, а также линейный вид зависимости $V=f(C_{NOx})$ подтверждают ранее сделанный вывод о наличии основного сопротивления процессу массопередачи со стороны газовой фазы.

На основании полученных данных по изменению состава жидкой фазы показано положительное влияние повышения давления на уменьшение недоокисленных форм соединений азота в поглотителе.

Исследовано влияние кислотности жидкой фазы на процесс абсорбции оксидов азота ТБФ. Показано, что до $C_{HNOx}=10$ мас. % степень и скорость абсорбции практически не изменяются. При кислотностях более 12-13 мас. % наблюдается снижение скорости абсорбции, связанное с выделением вторичного оксида азота (II), а следовательно, уменьшением движущей силы процесса, согласно реакциям:



Важным фактором, влияющим на процесс абсорбции, является линейная скорость газа. Показано, что с ростом линейной скорости газа уменьшается степень абсорбции при одновременном росте скорости абсорбции за счет увеличения коэффициента массопередачи. При этом скорость абсорбции возрастает пропорционально $W^{0,66}$.

При исследовании влияния температуры на процесс абсорбции оксидов азота ТБФ в барботажном абсорбере были подтверждены данные, полученные в пленочном аппарате о незначительном влиянии температуры на процесс абсорбции.

Сопоставление способов очистки нитрозных газов с помощью ТБФ и высокотемпературной каталитической очистки показывает, что экономия сырьевых затрат по первому методу гораздо ниже и данный метод перспективен.

Таким образом, установлено, что:

- повышение давления в зоне абсорбции способствует более эффективному прохождению процесса поглощения оксидов азота ТБФ;
- в абсорбционной колонне с ситчатой тарелкой при неизменной линейной скорости газа с повышением давления скорость абсорбции возрастает пропорционально $P^{0,96}$;
- увеличение линейной скорости газового потока в абсорберах способствует росту скорости абсорбции и коэффициента массопередачи. По показателям степени n для зависимости $K_T=f(P^n)$ следует, что с увеличением линейной скорости снимаются диффузионные сопротивления в газовой фазе и одновременно возрастает сопротивление со стороны жидкой фазы;
- при давлении 0,73 МПа можно снизить содержание оксида азота в выпускаемом газе до 0,001% NO_x ;
- под давлением 0,73 МПа для достижения конечной концентрации 0,001% NO_x , от начальной 1 % NO_x , потребуется 12 абсорбционных тарелок.

Заключение

В рамках данных исследований выявлены основные способы улавливания оксидов азота с целью их полезного использования или полного их разложения до элементного азота перед выбросом в атмосферу.

Показано, что использование отходящих нитрозных газов позволяет достичь существенного уменьшения негативного влияния оксидов азота на окружающую среду.

Помимо этого, за счет улавливания выделяемых при выщелачивании техногенных отходов вредных компонентов удается снизить материальные затраты, используя получаемую азотную кислоту как реагент при выщелачивании, то есть возвращая ее в голову технологической цепочки.

Подробно освещены основные способы обезвреживания отходящих нитрозных газов: очистка газов от оксидов азота в равнопроточной полой башне; очистка газов от оксидов азота в аппаратах комбинированного типа; очистка газов от слабоокисленных оксидов азота, поглощение окиси азота растворами сернокислой закиси железа; поглощение окиси азота растворами сульфита аммония; окисление и абсорбция оксидов азота водными растворами окислителей; очистка газов от оксидов азота водными растворами перекиси водорода; абсорбция слабоокисленных оксидов азота водными растворами перманганата калия; поглощение высокоокисленных оксидов азота; исследования поглощения оксидов азота органическими сорбентами; адсорбция оксидов азота твердыми сорбентами; очистка газов от оксидов азота и других примесей торфощелочными сорбентами с получением торфоазотных удобрений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 02.740.11.0821).

Список литературы

1. Атрошенко В. И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. М.: Химия, 1970.
2. Ведерников М.И., Кобозев В.С., Рудой И.В. Технология соединений связанного азота. М.: Химия, 1967. 418 с.
3. Лоцман А.А., Караваев М.М., Иванов Ю.А. Способ производства азотной кислоты // Патент России № 2127224. 10.03.1999.
4. Мельников Е.А. Справочник азотчика. М.: Химия, 1987. 496 с.
5. Резниченко С. О. Влияние температуры карбамида на степень очистки отходящих нитрозных газов при производстве катализаторов // Мир отходов: труды 6-й Международной конференции "Сотрудничество для решения проблемы отходов". Харьков, 2009.
6. Соколенко Л.М. Улавливание и утилизация нитрозных газов. Черкассы: НИИТЭХИМ, 2009.
7. Софронов А.Л. Технология связанного азота. Пермь, 1973. 354 с.
8. Тошинский В. И., Печенко Т.И., Литвиненко А.А. Особенности поглощения оксидов азота трибутилфосфатом (ТБФ). Харьков: НТУ, 2008.
9. Хаконов А. Н. Способ получения азотной кислоты // Патент России № 2184078. 27.06.2002.

Рецензенты:

1. Лебедев Владимир Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой металлургии легких металлов, ИММТ, ФГАОУ ВПО "УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина". г. Екатеринбург.
2. Чумарев Владимир Михайлович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов ИМЕТ УрО РАН. г. Екатеринбург.