

Г.В. Харина

G.V. Kharina

gvkharina32@yandex.ru

С.В. Анахов

S.V. Anakhov

sergej.anahov@rsvpu.ru

ФГАОУ ВО Российский государственный

профессионально-педагогический университет, г. Екатеринбург, Россия

Russian State Vocational Pedagogical University, Ekaterinburg, Russia

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА

ANALYSIS OF NITROGEN OXIDE NEUTRALIZATION METHODS

Аннотация: Работа посвящена изучению методов утилизации оксида азота в продуктах сгорания топлива. Дано краткое описание каталитических и некаталитических методов разложения оксида азота. Особое внимание уделено плазмохимическому методу, как наиболее перспективному методу обезвреживания оксида азота. Рассчитаны концентрации оксида азота в газовой смеси при его разложении плазмохимическим методом в зависимости от температуры. Отмечена высокая эффективность разложения при использовании указанного метода.

Abstract: The work is devoted to the study of methods of utilization of nitrogen oxide in fuel combustion products. A brief description of the catalytic and non-catalytic methods of decomposition of nitric oxide is given. Special attention is paid to the plasma-chemical method as the most promising method of nitrogen oxide neutralization. The concentrations of nitrogen oxide in the gas mixture were calculated when it was decomposed by the plasma chemical method, depending on the temperature. The high efficiency of decomposition when using this method is noted.

Ключевые слова: оксид азота, разложение, плазмохимический метод, равновесная концентрация.

Keywords: nitric oxide, decomposition, plasma chemical method, equilibrium concentration.

Горение всех видов топлива из-за содержания в них азотсодержащих органических соединений сопровождается образованием оксидов азота NO_x , среди которых наибольшую

опасность представляют монооксид (NO) и диоксид азота (NO₂). Например, в продуктах сгорания 1 кг дизельного топлива содержится 20–40 г оксидов азота [7, с. 89]. Оксиды азота, являясь источниками таких экологических проблем, как кислотные осадки, разрушение озонового экрана и фотохимический смог, способствуют деградации экосистем и ухудшению здоровья людей. Обладая высокой токсичностью по отношению к организму человека, оксиды азота поражают дыхательную систему и вызывают канцерогенный эффект. В этой связи вполне закономерным является интенсивный поиск путей минимизации содержания оксидов азота в выбросах из различных источников.

Целью данной работы является анализ существующих методов нейтрализации оксидов азота, содержащихся в промышленных и транспортных выбросах, а также оценка эффективности высокотемпературного разложения оксида азота.

На сегодняшний день очистка газов от оксидов азота основана на использовании самых разных методов: каталитических, некаталитических, термических и т.д.

Сущность каталитических методов сводится к применению катализаторов реакции восстановления оксидов азота. Функцию таких катализаторов выполняют платиновые металлы, проявляющие высокую активность в отношении восстановительного процесса оксидов азота [4, с. 847]. Разработаны каталитические композиции на основе некоторых переходных металлов (Cu, CrNi и др.), нанесенные на природные глины или цеолиты с высоким содержанием кремния [3, с. 66]. Подобные катализаторы, как правило, являются не только высокоактивными, но и селективными; однако их существенный недостаток с учетом необходимости периодической регенерации или полной замены – высокая стоимость.

Некаталитические методы основаны на использовании некоторых веществ-восстановителей, например, аммиака, который отличается достаточно высокой эффективностью (до 90%) восстановления оксидов азота [10, с. 139]. Аммиак находится в емкости в виде аммиачной воды, которая впрыскивается в поток газа при высокой температуре, обуславливая, таким образом, восстановление оксидов азота согласно следующим схемам:



Как видно из схем (1) и (2), в результате такой конверсии оксидов азота образуются совершенно нетоксичные соединения.

Предлагаемый автором [8, с. 130] метод утилизации оксидов азота основан на адсорбции выхлопных газов, содержащих оксиды азота, твердым сорбентом – шлаковой

пемзой с последующим их окислением озоном, в результате чего оксиды азота превращаются в диоксид азота. Последний при взаимодействии с водой образует азотную кислоту. К недостаткам метода можно отнести его высокую стоимость, большой расход воды за счет регулярной промывки адсорбента.

Возможно одновременное использование каталитического и некаталитического метода [7, с. 90], предполагающего высокотемпературное селективное восстановление оксидов азота карбамидом в присутствии катализатора. Метод характеризуется высокой стоимостью из-за большого расхода мочевины и постоянной регенерации катализатора, функцию которого выполняют благородные металлы. Карбамид в качестве восстановителя оксидов азота предлагается и авторами [6, с. 249].

В работе [5, с. 1970] для термического восстановления оксидов азота предлагается использовать углеродсодержащие материалы с развитой поверхностью. Доказана высокая эффективность процесса обезвреживания оксидов азота. Однако метод предполагает большой расход углей (примерно 24–25 кг в сутки) при содержании оксидов азота в газах 0,5–0,8 об. %.

Последние годы всё большую популярность приобретают плазмохимические методы, основанные на деструкции утилизируемых газов в плазменной струе, температурой которой достигает нескольких тысяч градусов. Наиболее эффективно двухступенчатое термическое разложение газообразных отходов: на первой ступени происходит неполное сжигание отходов, а на второй осуществляется дожигание продуктов неполного горения, например оксидов азота, углерода, серы.

В работе [2, с. 38] показано, что при температурах 2000–4000⁰С равновесная концентрация оксида азота на выходе остается достаточно высокой, около 2,4% (при начальной концентрации оксида азота 5%), что соответствовало степени разложения, равной 52%. Процесс высокотемпературного метода разложения оксида азота может быть описан схемой:



В связи с тем, что количество образующегося оксида азота в системе (4) прямо пропорционально зависит от концентрации кислорода, авторами [2, с. 38] было предложено использовать восстановители (твердые, жидкие, газообразные) для связывания кислорода. Было выявлено, что введение в систему восстановителей смещает равновесие системы (4) в сторону продуктов, т.е. в сторону образования азота и кислорода, причем это смещение не зависит от агрегатного состояния восстановителя. Следовательно, для полноты разложения

оксидов азота ведение восстанавливающих агентов предпочтительно и при использовании плазмохимического метода.

Краткая характеристика известных на сегодняшний день методов утилизации оксидов азота приведена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика методов обезвреживания оксидов азота

№ п/п	Методы	Сущность	Недостатки
1	<i>Каталитические:</i> низкотемпературные высокотемпературные	Конверсия токсичных газов (оксидов азота) в нетоксичные соединения в присутствии твердых катализаторов. Действие катализатора сводится к его взаимодействию с оксидами азота и образованию промежуточных веществ, быстро распадающихся при некоторых условиях на регенерированный катализатор и нетоксичный продукт Взаимодействие оксидов азота с газообразными восстановителями (водородом, метаном, оксидом углерода и т.д.) на катализаторах (Pt, Pd, Rh, Сг и т.д.) при высокой температуре	Высокая стоимость материалов; необходимость регулярной регенерации Высокая температура; расход восстановителей; необходимость утилизации тепла и регенерации катализатора
2	<i>Некаталитические:</i> абсорбционные адсорбционные	Избирательная растворимость оксидов азота в таких жидкостях, как растворы соды и щелочей (щелочная очистка) растворы мочевины (карбамидная очистка), растворы солей аммония (аммиачная очистка). Используется при больших концентрациях примесей оксидов азота. Метод не требует высоких температур. Избирательное поглощение оксидов азота в газовой смеси твердыми сорбентами (цеолиты, силикагель, активированный уголь и т.д.). Адсорбенты должны обладать селективностью, высокой поглотительной способностью, устойчивостью. Используется при незначительных концентрациях примесей оксидов азота.	Сложность установки, большой расход сорбирующих материалов
3	<i>Биохимические</i>	Переработка токсичных соединений под действием вырабатываемых микроорганизмами ферментов. Для очистки используют биофильтры.	Низкая степень разложения загрязнителей, большие площади занимаемого оборудованием
4	<i>Термические</i>	Сжигание в пламени отходящих газов до образования менее токсичных веществ.	Невозможность полного окисления

		Используется, в основном, для очистки газовых смесей от органических примесей (углеводородов) как в открытом факеле, так и в замкнутой камере.	примесей до нетоксичных соединений; высокий расход топлива
5	<i>Плазмохимические</i>	Пропускание газовой смеси с оксидами азота через высоковольтный разряд. Газовая смесь, проходящая через низкотемпературную плазму, подвергается бомбардировке заряженными частицами с образованием высокореакционных частиц (атомарный кислород, озон, гидроксильные радикалы и др.). Эти частицы и участвуют в реакциях с токсичными веществами, т.е. с оксидом азота.	Зависимость от концентрации пыли
6	<i>Плазмокаталитические</i>	Двухступенчатая очистка: плазмохимический и каталитический. Образовавшийся в плазмохимическом реакторе озон переходит к катализатору и диссоциирует на атомарный и молекулярный кислород. Часть примесей, не обезвреженных в плазмохимическом реакторе, полностью окисляется избытком кислорода в каталитическом реакторе.	Зависимость от концентрации пыли; высокая стоимость.

Термические методы сами по себе практически не пригодны для утилизации оксидов азота, поскольку при высоких температурах (700–800⁰С) велика вероятность окисления азота, поступающего в зону горения вместе с воздухом и газовой смесью [1, с. 98]. В этой связи целесообразно использовать поэтапную очистку газовых смесей: включая методы, направленные на обезвреживание оксидов азота или ступенчатое сжигание топлива.

В данной работе были рассчитаны равновесные концентрации монооксида азота при его разложении плазмохимическим методом. За основу были приняты экспериментально полученные уравнения в работе [9, с. 7], посвященной плазмохимическому синтезу оксида азота. Так, скорость образования оксида азота (II) при температурах от 3500 К и выше определяется как:

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = 1,5 \cdot 10^{13} e^{-\frac{360340}{RT}} \cdot \frac{(C'_{NO})^2 - (C_{NO})^2}{\sqrt{C_{O_2}}} \quad (4)$$

где C_{NO} и C_{O_2} – начальные концентрации оксида азота и кислорода; C'_{NO} – равновесная концентрация оксида азота. Поскольку процесс получения оксида азота (II) является обратимым, время τ_p установления его равновесной концентрации может быть найдено по формуле:

$$\tau_p = \frac{5 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{360340}{RT}\right)}{\sqrt{C_{O_2}}} \cdot C'_{NO} \quad (5)$$

Следовательно, равновесная концентрация оксида азота (II) обратимого процесса его разложения (3) может быть рассчитана по уравнению:

$$C_{NO} = \frac{\tau \cdot \sqrt{C_{O_2}}}{5 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{360340}{RT}}} \quad (6)$$

Выбор начальной концентрации кислорода основан на том, что содержание атомарного кислорода в продуктах сгорания топлива варьируется от 0,4 до 8,0 мас.%. Зависимость времени установления равновесия в системе (3) от температуры представлено в [9, с. 7]. Рассчитанные концентрации оксида азота (II) приведены в таблице 2.

Таблица 2. Равновесные концентрации оксида азота в обратимой системе (3), рассчитанные по уравнению (6)

C_{O_2} , моль/дм ³	T, К	τ , с	C_{NO} , мг/м ³	ПДК _{NO} , мг/м ³
0,125	3000	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,06
0,125	4000	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	
0,125	5000	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	
1,25	3000	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	
1,25	4000	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	
1,25	5000	$1 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	
2,5	3000	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	
2,5	4000	$1 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	
2,5	5000	$1 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	

Из табл. 2 следует, что с увеличением температуры равновесная концентрация оксида азота в системе уменьшается. Во всех случаях содержание оксида азота (II) в системе меньше значения ПДК, что свидетельствует о высокой степени его разложения.

Таким образом, были изучены методы очистки газовых выбросов от оксидов азота. Рассчитаны равновесные концентрации оксида азота в обратимой системе при его разложении плазмохимическим методом. Установлено, что содержание оксида азота в результате применения такого метода утилизации не превышает его среднесуточной ПДК.

Список литературы

1. Братчикова, И. Г. Физико-химические основы инженерной экологии. Ч. 1. Охрана атмосферы : курс лекций / И. Г. Братчикова. – Москва : РУДН, 2011. – 125 с. – URL: <https://lib.rucont.ru/efd/221313>.
2. Мищенко, А. В. Термический метод нейтрализации оксидов азота / А. В. Мищенко, С. И. Кузнецов // Вестник ХНТУ. Инженерные науки. – 2018. – № 2 (65). – С. 35–40.

3. *Садыков, В. А.* Разработка в России новых катализаторов и процессов селективного восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода / В. А. Садыков, В. В. Лунин, А. Я. Розовский [и др.] // Зеленая химия России : сборник статей. – Москва : Изд-во МГУ, 2004. – С. 64–100.

4. *Смирнов, Б. Ю.* Восстановление оксидов азота в отходящих дымовых газах. Эколого-экономический анализ / Б. Ю. Смирнов, С. Б. Смирнова, Л. М. Альбитер // Известия Самарского научного центра РАН. – 2012. – Т. 14, № 5. – С. 846–849.

5. *Стрелкова, А. В.* Разработка термического способа обезвреживания оксидов азота с помощью активных углей / А. В. Стрелкова, А. М. Пыжов, А. С. Анисимов // Известия Самарского научного центра РАН. – Т. 15, № 3, вып. 6. – С. 1969–1971.

6. *Тимербаев, Н. Ф.* Очистка топочных газов энергетических установок, работающих на твердых органических отходах / Н. Ф. Тимербаев, Р. Г. Сафин, А. Р. Сатрдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 11. – С. 247–251.

7. *Туркин, А. В.* Исследование возможности практического применения способа очистки выхлопных газов судового двигателя адсорбцией твердым веществом в присутствии озона / А. В. Туркин // Вестник АГТУ. Серия: Морская техника и технология. – 2014. – № 3. – С. 89–96.

8. *Туркин, А. В.* Очистка выхлопных газов судового двигателя адсорбцией твердым веществом в присутствии озона / А. В. Туркин // Transport business in Russia. – 2013. – № 6. – С. 129–130.

9. *Фиксация* атмосферного азота в ВЧ в факельном плазмотроне : методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Плазменные технологии переработки веществ». – Томск : Нац. исслед. Томский политехн. ун-т, 2016. – 22 с. – URL: https://portal.tpu.ru/SHARED/i/INOVOSELOV/training/Tab2/Fiksatsiya_ptpv.pdf.

10. *Фролов, С. Г.* Уменьшение вредных выбросов транспортных дизелей путем нейтрализации оксидов азота / С. Г. Фролов, А. Д. Росляков // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. – 2009. – № 3 (19). – С. 138–142.

*Статья опубликована при поддержке гранта РФФИ №19-08-00190.