

УДК 66.074.8

РАЗРАБОТКА ТЕРМИЧЕСКОГО СПОСОБА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА С ПОМОЩЬЮ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

© 2013 А.В. Стрелкова, А.М. Пыжов, А.С. Анисимов

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 25.09.2013

В статье представлены результаты лабораторных исследований, посвященных оценке возможности эффективного термического разложения оксидов азота в газовых выбросах с помощью активных углей.

Ключевые слова: газовые выбросы, оксиды азота, термическая очистка, активный уголь, лабораторные испытания

Основными источниками загрязнения атмосферного воздуха в России являются промышленные предприятия (теплоэлектростанции, нефтеперерабатывающие, металлургические, химические и т.п.). Газообразные выбросы в атмосферу, как правило, представляют собой смесь различных соединений: оксидов азота, углерода, серы, углеводородов и их производных, пыль. Ежегодно в атмосферный воздух поступает более 200 млн. т оксида углерода, 151 млн. т оксида серы (IV) (сернистого газа), свыше 50 млн. т оксидов азота и т.д. Вредные газы попадают в воздух в результате сжигания топлива для нужд промышленности, отопления жилищ, работы транспорта, сжигания и переработки бытовых и промышленных отходов. Данные вещества в различной мере отрицательно воздействуют на окружающую среду и живые организмы. Одними из наиболее масштабных, опасных и токсичных загрязнителей воздуха выступают оксиды азота. Кроме того, оксиды азота способствуют образованию «кислотных дождей» и фотохимического смога [1].

Известно, что ПДК оксидов азота одна из самых высоких. Например, ПДК диоксида азота в рабочей зоне составляет 5 мг/м³, а оксида углерода (угарного газа) и диоксида серы (сернистого газа) – 20 мг/м³ и 10 мг/м³ соответственно. Сокращения выбросов токсичных соединений можно достичь с одной стороны – совершенствованием технологических процессов, а с другой – разработкой способов их уничтожения или уменьшения их концентрации путем химической переработки в нетоксичные или малотоксичные соединения.

В настоящее время в промышленности широко используются различные термические и каталитические способы очистки отходящих газов от оксидов азота. В научной литературе можно встретить исследования и описание различных способов обезвреживания оксидов азота, но чаще всего описываются методы с использованием катализаторов, высокопористых ячеистых материалов и других дорогостоящих материалов. Так, например, существует термокаталитический способ очистки выбросов от оксидов азота [2]. Способ заключается в пропускании смеси газообразных выбросов содержащих оксиды азота и атмосферный воздух с газом восстановителем (например, аммиаком) через высокопористый ячеистый никелевый катализатор при температуре 400-420°C. Глубина очистки выбросов при применении никелевого катализатора и аммиака в качестве восстановителя оксидов азота составляет 97%. К недостаткам термокаталитических способов относят необходимость использования значительных объемов катализатора, стоимость которого может достигать до 20-30% всех затрат на обезвреживание и сложность его изготовления. Кроме того, высокая токсичность самого аммиака, сравнимая с токсичностью NO_x, делает его практически непригодным для большинства промышленных объектов. Известны и более экономичные и безопасные способы обезвреживания оксидов азота, основанные на их разложении гетерогенными восстановителями [3]. В качестве последних могут быть использованы твердые углеродсодержащие материалы, такие как: уголь, кокс, графит. При термоллизе образуются газообразные продукты: диоксид углерода и азот. В подобных процессах углеродсодержащий материал играет роль восстановителя, катализатора и носителя с высокопористой структурой. Температура процесса обезвреживания

Стрелкова Анастасия Владимировна, аспирантка
Пыжов Александр Михайлович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия и технология органических соединений азота». E-mail: argel33@mail.ru
Анисимов Артем Сергеевич, студент

оксидов азота по этому способу составляет 500-1300°C. Однако разложение оксидов азота, особенно в начальном интервале указанной температурной области, происходит неполно. Так, с увеличением температуры степень и скорость процесса возрастают: например, при 800°C степень восстановления NO_x при использовании кокса может составлять 96%, а при 1000°C приближается к 100%. Наряду с простотой и эффективностью описанный способ очистки газовых потоков от оксидов азота обладает некоторыми недостатками. Одним из них является высокая температура нагрева углерода, необходимая для достижения приемлемой степени очистки, что может привести к появлению токсичного оксида углерода в продуктах очистки. Известно, что максимально возможный нагрев углерода в подобных процессах, например, согласно результатам, полученным в работе [4] не может быть больше $T_{\text{нагр}} \geq 927^\circ\text{C}$, поскольку в противном случае в продуктах реакции появляется токсичный оксид углерода.

На кафедре «Химия и технология органических соединений азота» Самарского государственного технического университета в течение длительного времени проводятся работы по исследованию процессов горения составов, содержащих в качестве компонентов нитрат аммония (аммиачную селитру) и активный уголь. Оказалось, что эффективность процесса горения таких составов – скорость и устойчивость процесса, полнота превращения компонентов, количество оксидов азота в продуктах сгорания зависит от активности углей. Чем выше активность углей, тем более стабильным является процесс горения таких составов и тем меньше содержание оксидов азота в продуктах их сгорания. Это говорит о том, что процесс взаимодействия оксидов азота, которые являются продуктами разложения нитрата аммония, с углеродом активных углей при температурах 300-450°C происходит более полно с увеличением сорбционной активности последних. В связи с этим авторами решено было опробовать это явление в процессах термического обезвреживания оксидов азота с помощью гетерогенных восстановителей, в качестве которых решено было использовать активные угли. Подобное нетрадиционное применение активных углей, как и в случае их использования в качестве горючего компонента в пиротехнических составах, могло бы значительно повысить эффективность традиционных термических процессов обезвреживания оксидов азота в газовых выбросах.

Для исследования процесса термического окисления активных углей оксидами азота были подобраны различные образцы активных

углеродсодержащих материалов: СКТ-10, АГ-2, БАУ и определены их удельные поверхности с помощью методики, основанной на теории БЭТ. Определение удельной поверхности углеродсодержащих материалов проводилось в Ставропольском государственном университете на полностью автоматизированном приборе Sorpty 1750. Величины удельной поверхности углеродсодержащих материалов составили: СКТ-10 – 828 м²/г, АГ-2 – 557 м²/г, БАУ – 352 м²/г.

Методика исследования эффективности процесса обезвреживания оксидов азота активными углями в термическом режиме состояла в следующем: смесь оксидов азота с воздухом, нагреваемая от 25 до 800 °C, пропускалась через слой нагретого активного угля (расположенного в угольном реакторе), после чего газообразные продукты взаимодействия угля с оксидами азота и кислородом воздуха улавливались поглотительным раствором щелочи. В результате взаимодействия углерода с оксидами азота и кислородом воздуха масса активного угля, находящегося в реакторе уменьшалась, а углекислый газ – продукт взаимодействия газов с углеродом – улавливался поглотительным раствором, что фиксировалось в каждом эксперименте. Степень обезвреживания оксидов азота пропущенных через угольный реактор оценивалась по формуле:

$$C = m_{\text{погл.}} \cdot 100 \% / M_{\text{теор.}},$$

где, C – степень обезвреживания оксидов азота, %; $m_{\text{погл.}}$ – масса поглощенного углекислого газа, г; $M_{\text{теор.}}$ – теоретическое количество углекислого газа, образующегося в результате взаимодействия смеси газов с углеродом активных углей.

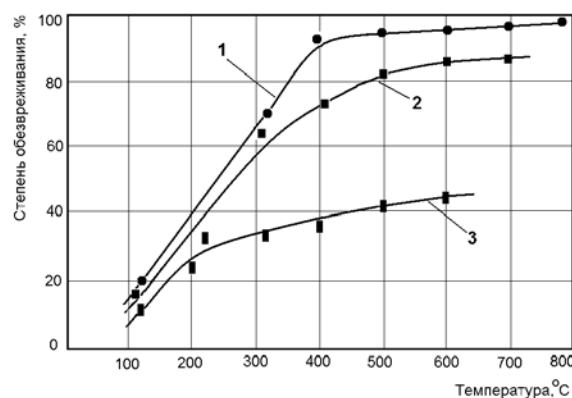


Рис. 1. Влияние температуры нагрева активных углей на степень обезвреживания оксидов азота: 1 – уголь СКТ-10; 2 – уголь АГ-2; 3 – уголь БАУ

Полученные результаты приведены на рис. 1, где представлены выявленные зависимости влияния температуры нагрева активных углей на степень обезвреживания оксидов азота в газовом потоке. Из полученных результатов видно, что, как и ожидалось, наибольшая степень обезвреживания оксидов азота в ряду исследованных углей достигалась при использовании активного угля СКТ-10. Например, при нагреве угля СКТ-10 до температуры 800°C степень обезвреживания оксидов азота достигала 99,8%. Достаточно высокая степень обезвреживания оксидов азота (от 93% и более) у угля СКТ-10 наблюдалась уже начиная с 400°C. Наиболее эффективная область обезвреживания оксидов азота углем СКТ-10 наблюдалась в области температур от 500 до 800°C. Наименьшей степенью обезвреживания оксидов азота в ряду исследованных углей обладал уголь БАУ, у которого даже при 600°C она не превышала 42%. Также было обнаружено, что в области температур, близких к 100°C и менее, степень обезвреживания оксидов азота практически переставала зависеть от адсорбционной активности углей и становилась примерно одинаковой для всех марок образцов. Так, при температурах нагрева от 112 до 116°C степень обезвреживания оксидов азота у всех углей изменялась незначительно – от 12 до 16%. Подобное явление вполне можно объяснить тем, что при низких температурах, например, до 100°C, механизм взаимодействия углей с оксидами азота определяется в основном физической адсорбцией, а выше – хемосорбцией. Хемосорбция в области низких температурах не осуществляется из-за медленного протекания процесса взаимодействия углерода углей и компонентов-окислителей газовой смеси. При повышении температуры скорость хемосорбции начинает возрастать.

Выводы: проведенные исследования должны стать основой для разработки эффективного термического способа обезвреживания оксидов азота, который мог бы с успехом

использоваться в различных небольших производствах: котельных, стационарных двигательных установках, например, в сельской местности, различных установках по сжиганию отходов или при изготовлении силикатных материалов из отходов производств энергонасыщенных материалов. Такие производства зачастую не могут себе позволить применение дорогостоящих традиционных установок по очистке выбросов, но могут быть оборудованы небольшими и недорогими установками по обезвреживанию оксидов азота с помощью активных углей. Эти установки, наряду со своей простотой, исключают необходимость нагрева углеродного материала до высоких температур (свыше 600°C), при которых возможно образование в продуктах очистки токсичного оксида углерода. Авторами разработана принципиальная схема устройства со сменными угольными картриджами для обезвреживания оксидов азота в термическом режиме. Степень обезвреживания оксидов азота в такой установке составляет 92-94%, а время непрерывной работы (при затрачиваемой массе угля равной 20-25 кг) – 24-30 часов; концентрация обезвреживаемых оксидов азота 0,5-0,8 об.%; температура обезвреживания – 500-700°C. На разработанный способ обезвреживания оксидов азота активными углями получено решение о выдаче патента РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Павлов, Н.Н. Общая и неорганическая химия. – М.: Дрофа, 2002. 488 с.
2. Лебедев, А.П. Термокаталитическая очистка выбросов от углеводородов и оксидов азота / А.П. Лебедев, А.М. Макаров, В.Н. Басов // Экология и промышленность России. 2009. Апрель. С. 14-15.
3. Родионов, А.И. Техника защиты окружающей среды. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торчешников. – М.: Химия, 1989. С. 171.
4. Головина, Е.С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. – М.: Энергоатомиздат, 1983. 176 с.)

DEVELOPMENT THE THERMAL WAY OF NEUTRALIZATION THE NITROGEN OXIDES BY MEANS OF ACTIVE CHARCOALS

© 2013 A.V. Strelkova, A.M. Pyzhov, A.S. Anisimov

Samara State Technical University

Results of the laboratory researches devoted to assessment the possibility of efficient thermal decomposition of nitrogen oxides in gas emissions by means of charcoals are presented in article.

Key words: gas emissions, nitrogen oxides, thermal cleaning, charcoal, laboratory tests

Anastasia Strelkova, Post-graduate Student; Alexander Pyzhov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department "Chemistry and Technology of Organic Compounds of Nitrogen". E-mail: argel33@mail.ru; Artem Anisimov, Student