

Сравнительная эффективность технологий очистки отходящих газов от оксидов азота

И.А. Шабанова¹, С.В. Ковалева¹, А.В. Коршунов²

¹Томский государственный педагогический университет

²Московский государственный строительный университет

Аннотация: Оксиды азота являются одними из наиболее распространенных и токсичных газообразных загрязнителей воздуха крупных промышленных центров. Основная сложность очистки газовых выбросов связана с зависимостью эффективности применяемых технологий очистки от величины концентрации NO_x , периодичностью выбросов, необходимостью переработки и/или утилизации продуктов взаимодействия оксидов азота с поглотителями и регенерации катализаторов. В статье проанализированы особенности применяемых в настоящее время и перспективных методов очистки отходящих газов от NO_x , систематизированы данные по эффективности таких технологий. На основе анализа процессов образования оксидов азота предложены рациональные подходы к снижению выбросов NO_x в технологии травления металлов и гальванотехнике.
Ключевые слова: оксиды азота, биогенные и техногенные источники, каталитическая и некаталитическая очистка, селективная очистка, абсорбционная очистка, сравнительная эффективность.

Азот является одним из наиболее важных биогенных элементов. В природе азот находится преимущественно в молекулярном состоянии, а также в виде кислород- и водородсодержащих соединений, которые находятся в равновесии со сложными биохимическими системами и участвуют в фотохимических реакциях, грозовых явлениях, жизнедеятельности бактерий и водорослей. Развитие цивилизации неразрывно связано с химией азота – производство удобрений, взрывчатых веществ, ракетного топлива, полимерных материалов, медицинских препаратов, продуктов питания [1]. Кислородсодержащие соединения азота являются, с одной стороны, целевыми технологическими продуктами, с другой – опасными загрязнителями окружающей среды ввиду несовершенства существующих технологических процессов.

Кислородсодержащими соединениями азота в атмосфере являются его оксиды (N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4), образующиеся как биогенным, так и техногенным путями. Мощными техногенными источниками их выделения в окружающую среду являются многие отрасли энергетики, промышленности

и транспорта [2–4]. В последние десятилетия содержание оксидов азота техногенного происхождения в атмосфере увеличивается, что приводит к нарушению ряда природных циклов как в самой атмосфере, так и в почвах и объектах гидросферы [4]. Одним из наиболее значимых звеньев общего круговорота вещества в биосфере является круговорот азота. В таблице 1 приведены данные по содержанию биогенно образующихся в биосфере соединений азота. Как видно из таблицы, фоновый уровень содержания таких реакционноспособных соединений, как диоксид азота и аммиак, в атмосфере достаточно низок (порядка миллионных долей).

Таблица 1

Биогенные выбросы соединений азота [5]

Соединение	Содержание, мг/м ³	Время жизни, сут	Выбросы, 10 ⁶ т/год
N ₂ O	0,98	>2,5	340
NO	-	9	210
NO ₂	0,004	8–11	-
NH ₃	0,013	5–6	860

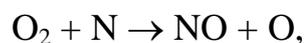
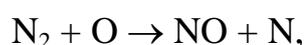
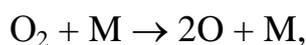
Известно, что начальным этапом в круговороте азота является его биогенная фиксация, осуществляемая ограниченным числом бактерий и водорослей. Результатом деятельности этих организмов является образование аммиака и его солей, а также нитритов и нитратов. Основным природным источником образования оксидов азота является процесс микробиологического перевода NO₂⁻ и NO₃⁻-ионов в N₂, NO и NO₂ [6]. К естественным источникам поступления оксидов азота в атмосферу также относятся вулканы, молнии, фотохимическая деструкция азотсодержащих соединений в морской воде [4]. Монооксид азота в присутствии кислорода воздуха быстро окисляется до диоксида, который реагирует с атмосферной водой и попадает на поверхность почвы в виде кислотных дождей. Диоксид азота может адсорбироваться непосредственно поверхностью почв, а также включаться в циклы превращения азотсодержащих соединений ряда растений [6]. Монооксид азота играет главную роль в азотном цикле разрушения озонового слоя. Основным источником выделения N₂O в

атмосферу являются азотные удобрения [4, 6], а также, в незначительных количествах, выбросы производств искусственного шелка, азиды натрия, фармацевтических предприятий [6, 7]. Оксид N_2O , инертный в обычных условиях, попадает в стратосферу, где взаимодействует с атомарным кислородом с образованием NO. В настоящее время прирост концентрации N_2O в тропосфере составляет порядка 0,3 % в год [4].

Суммарное количество соединений азота, поступающее в окружающую среду из естественных источников, достигает $1,4 \cdot 10^9$ тонн в год (табл. 1), тогда как в результате промышленной деятельности человека в окружающую среду выбрасывается около $1,5 \cdot 10^7$ тонн в год [5]. На первый взгляд, количество техногенных выбросов по своим масштабам меньше естественного, однако, распределение оксидов азота в первом случае носит локальный характер. В крупных промышленных центрах концентрация оксидов азота в воздухе в десятки раз превышает фоновую, что пагубно влияет на состояние окружающей среды и здоровье человека. Источниками выделения промышленных выбросов, содержащих оксиды азота, являются энергетика, доля которой в выбросах оксидов азота в атмосферу крупных промышленных центров является наибольшей (73%), транспорт (17%), металлургия (6%), производство стройматериалов (3%), химическая промышленность (2%), добыча ископаемых (1%), газо- и нефтепереработка (2%) [8]. В промышленности строительных материалов наибольший вклад в выбросы оксидов азота вносят технологии производства силикатных строительных материалов и стекла, производство цемента, кирпича.

Поскольку подавляющее количество оксидов азота образуется в процессе сжигания ископаемого топлива, вблизи энергетических комплексов и крупных городов в воздушной среде наблюдается значительное превышение концентраций оксидов азота по сравнению с ПДК [7]. Уровень загрязнения воздуха зависит от качества топлива и условий его сжигания. Оксиды азота при этом образуются как из азотсодержащих соединений

топлива, так и из азота воздуха. При сжигании топлива около 80% оксидов азота образуется из азота, содержащегося в нем, а остальное количество – из азота воздуха в зоне, прилегающей к открытому пламени [5]. При повышении температуры процесса горения увеличивается количество образующихся оксидов азота. Максимальное образование NO (5,2% по объему) наблюдается при 2700°C. Образование оксидов азота в данных условиях описывается реакциями [9]:

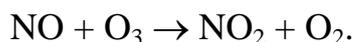
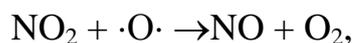


где M – частица, принимающая избыток энергии.

Процессы сжигания неизбежно сопряжены с выбросами в окружающую среду углеводородов и их производных, взаимодействующих с диоксидом азота, что ведет к образованию окислительного фотохимического смога. Диоксид азота интенсивно поглощает в ультрафиолетовой области ($\lambda < 430$ нм), при этом осуществляется фотохимическое превращение по схеме:



Далее радикалы $\cdot\text{O}\cdot$ реагируют с углеводородами с образованием перекисных соединений, являющихся основными компонентами смога и обладающих токсичным действием [9]. Под действием солнечной радиации молекулы NO₂ в атмосфере претерпевают ряд превращений:



Как видно из схем, фотохимические превращения NO₂ сопровождаются образованием озона, который также принимает участие в образовании смога [4, 5, 9].

Помимо предприятий энергетики, большие количества NO_x сбрасываются в атмосферу промышленных центров металлургическими производствами и цехами обработки металлических изделий в растворах азотной кислоты [5, 9]. Химическое травление и полирование являются одними из способов финишной обработки проката металлов и изделий из них, которые имеют широкое промышленное применение. Широко используется травление для размерной обработки деталей в тех случаях, когда детали имеют сложную форму, а также при обработке монолитных деталей больших размеров. Немаловажным в финишной обработке металлов является получение блестящих поверхностей [10]. Азотнокислые травильные растворы находят также широкое применение в технологиях получения и обработки кристаллов (травление кристаллов металлов, полупроводников, диэлектриков и изоляторов). Основным газообразным продуктом в таких процессах является смесь NO_x , содержание оксидов в воздухе рабочей зоны составляет 2500 мг/м^3 , что значительно превышает допустимые концентрации. Вентвыбросы цехов травления, содержащие оксиды азота, являются источниками поступления нитратов и нитритов в водоемы, почву и, в конечном итоге, в сельскохозяйственную продукцию. Большое количество NO_x выделяется также в технологии фосфорной кислоты и фосфорных удобрений, в ядерных технологиях при переработке топливных сборок.

Очистка промышленных выбросов от оксидов азота является одной из основных задач поддержания экологической безопасности крупных промышленных центров. Известно большое число технологий снижения концентрации NO_x в отходящих газах [1, 5, 8]. Применение каталитических методов целесообразно при низких концентрациях NO_x , невысокой загрязненности отходящих газов твердыми частицами. Для нейтрализации NO_x в таких технологиях используются H_2 , CO , C_xH_y , аммиак, в качестве катализаторов используются, как правило, платиновые металлы) и проведение процесса очистки при высоких температурах (до 1000°C) [1, 5,

11]. В случае малого содержания кислорода в отходящем газе и использовании в качестве восстановителей углеводородов последние окисляются не полностью и концентрация образующегося при этом СО превышает норму. В последнее время значительное внимание уделяется разработке и внедрению катализаторов на основе неблагородных металлов (Cu, Cr, Co, Ni) и их соединений [1, 11]. При использовании аммиака процесс удаления NO_x проводится при более низких температурах (200-350°C) с использованием недорогих катализаторов (оксиды Fe, V, Al), при этом эффективность очистки может достигать 98%. Недостатком таких методов является низкая активность катализатора при температурах ниже 200°C и наличие аммиака в газовых выбросах, во избежание чего в газы можно вводить спирты, альдегиды, эфиры [5].

При осуществлении процесса гомогенного некаталитического восстановления NO_x в газовой фазе используют традиционные восстановители – водород, природные газы, нефтепродукты, генераторный газ, формальдегид [1]. Процесс проводят при высоких температурах (900–1100°C), оксиды азота при этом восстанавливаются до молекулярного азота. Степень очистки отходящих газов составляет около 85%. Недостатком некаталитического восстановления NO_x углеводородами, помимо сравнительно невысокой его эффективности, является возможность образования нитрозосоединений.

В последнее время получили распространение процессы селективного некаталитического восстановления NO_x с использованием азотсодержащих веществ – аммиака и других гидридов азота, солей аммония, алифатических и ароматических аминов и амидов, циануровой кислоты, гетероциклических азотсодержащих соединений [1]. Восстановление NO_x аммиаком идет при температурах 850–1100°C, эффективность очистки газов достигает 80% и выше. Для увеличения степени превращения NO_x в поток газа совместно с восстановителем вводят вещества, образующие при термическом разложении

ОН-радикалы (метанол, многоатомные спирты). Предложено инжестировать в поток газа растворы карбамида, содержащие инициаторы (спирты, соли аммония), способствующие понижению температуры процесса восстановления NO_x и увеличению степени очистки отходящих газов до 90–95% [1]. Помимо растворов можно использовать смеси сухого карбамида с тонкоизмельченными щелочными реагентами – известью, карбонатами [1, 12]. Карбамид как восстановитель оксидов азота имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционно используемым аммиаком: нетоксичен, не вызывает коррозии конструкций, удобен для транспортировки. При этом сумма капитальных и эксплуатационных издержек карбамидного способа очистки дымовых газов значительно ниже соответствующих затрат при селективном каталитическом восстановлении аммиаком и денитрификации [1, 6, 12].

Перспективным вариантом очистки технологических газов от NO_x является проведение процесса в жидких средах при поглощении загрязнителей растворами соединений переходных металлов (Cu, Mn, Fe, Co, Ni) с органическими лигандами [1]. Продуктом таких процессов обычно является молекулярный азот, образующийся при взаимодействии оксидов азота с сульфитами и тиосульфатами щелочных металлов, алифатическими и ароматическими аминами, карбамидом [1].

Одними из наиболее ранних методов удаления NO_x из промышленных газов являются методы поглощения растворами (абсорбция) без использования катализаторов. При этом эффективность таких методов, как правило, невысока и составляет 75–80% [1, 5]. Для повышения эффективности абсорбции NO_x производят доокисление монооксида азота до диоксида кислородом воздуха. Поглощение газов растворами щелочей осложняет технологию очистки за счет образования больших количеств нитрит-нитратных смесей, которые нужно перерабатывать. Поглотительные растворы, содержащие аммиак, аммиачные комплексы, соли аммония, мочевины лишены такого недостатка и позволяют повысить эффективность технологии очистки. Оксиды азота восстанавливаются при этом до

молекулярного азота, в растворе накапливается нитрат аммония, который может быть использован в качестве удобрения. Повышение ресурсоэффективности в таких процессах достигается использованием отходов химических производств, например, сокового конденсата цеха карбамида (смеси карбамида, аммиака, углекислого газа), аммиачно-карбонатных отходов. Помимо реагентов-восстановителей для удаления NO_x из отходящих газов могут использоваться окислители (перманганаты, хроматы, перекиси). Кроме жидких поглотителей, оксиды азота можно поглощать с использованием твердых пористых сред – лигнина (степень очистки достигает 99%), сорбентов (бокситы, силикагель, алюмогель), модифицированных солями тяжелых металлов, щелочными реагентами, окислителями, карбамидом [1, 5].

В целом, достоинствами абсорбционного поглощения NO_x являются простота технологического оформления и высокая эффективность, недостаток – образование растворов, содержащих тяжелые металлы, серу и, как следствие, необходимость применения специальных методов очистки или утилизации отработанных реагентов. Использование этих методов очистки оправдано для процессов, при осуществлении которых образуются небольшие объемы отходящих газов с достаточно высокой концентрацией загрязнителя [5].

В связи с выраженной окислительно-восстановительной активностью оксидов азота их удаление из газов может быть осуществлено с использованием электрохимических методов [13]. Известны конструкции очистных модулей, включающих фильтрующую, катодную, анодную и накопительную камеры, разделенные анионообменными и биполярными мембранами. Под действием постоянного тока напряжением 3,0-3,5 В на электродах протекают реакции:



суммарная реакция: $\text{NO}_x + (3-x)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + 1/2(5-2x)\text{H}_2$.

Варианты безреагентной очистки газов от NO_x включают адсорбцию и конденсацию [1, 5]. Адсорбция загрязнителей протекает на твердых и жидких сорбентах, обратным процессом является десорбция поглощенного вещества с последующей регенерацией сорбента. Преимущество адсорбционных методов улавливания оксидов азота заключается в том, что при десорбции возможно получение концентрированного по оксидам азота газа, используемого как вторичное химическое сырьё. Эффективность очистки на активных углях достигает порядка 95%. Недостатком активных углей является снижение их адсорбционной ёмкости при повторном применении. В меньшей степени этот недостаток присущ силикагелю, алюмосиликатам, цеолитам, молекулярным ситам [14]. Эти сорбенты не подвергаются окислению при контакте с NO_x в ходе их использования, однако по адсорбционной ёмкости уступают активным углям. Несмотря на эффективность адсорбционных методов удаления NO_x , их широкому применению в промышленных масштабах препятствуют трудности регенерации и утилизации отработанных сорбентов. При использовании адсорбционных методов для очистки влажных газов проявляется еще один недостаток адсорбентов – деструкция под действием паров азотной кислоты.

Перспективным методом снижения выбросов NO_x в металлообработке и гальванотехнике является введение реагентов, взаимодействующих с оксидами азота, непосредственно в технологические растворы [15]. В связи с периодичностью операции травления металлов и относительно небольшими объемами выделяющихся в этих операциях высококонцентрированных по NO_x газов, по сравнению с выбросами при сжигании топлива, такой вариант очистки газов менее ресурсозатратен. Добавки к травильным и гальваническим растворам должны удовлетворять следующим требованиям [15]:

- эффективно взаимодействовать с оксидами азота и снижать их концентрацию до уровня ПДК за счет перевода NO_x в нетоксичные соединения азота;
- не оказывать влияния на режим, химизм процесса и качество обрабатываемых поверхностей металлических изделий;
- не снижать скорости основного технологического процесса травления металла;
- иметь относительно невысокую стоимость, быть доступными;
- являться экологически безопасными веществами.

Добавками к растворам, эффективно связывающим NO_x с образованием молекулярного азота, являются карбамид, соли аммония (нитрат, сульфат, персульфат), сульфаминовая кислота.

В таблице 2 обобщены показатели эффективности ряда химических и физических методов удаления NO_x из отходящих газов. Сопоставление этих данных указывает на большую эффективность применения химических методов.

Таким образом, результаты анализа существующих в настоящее время и разрабатываемых методов удаления оксидов азота из отходящих газов показывали, что решение проблемы технологического уменьшения выбросов NO_x в окружающую среду неизменно влечет за собой необходимость переработки (утилизации) отработанных сорбентов и катализаторов, которые в ряде случаев сами являются загрязнителями окружающей среды. Наиболее приемлемым решением проблемы загрязнения атмосферы оксидами азота является применение химических методов, основанных на использовании реагентов, селективно взаимодействующих с оксидами азота по реакциям репропорционирования с образованием экологически безопасного вещества – молекулярного азота [15]. Фактически, эти методы позволяют вернуть в окружающую среду азот, выведенный из кругооборота за счет его химического связывания в различных технологиях.

Таблица № 2

Эффективность методов удаления NO_x [1, 5, 8]

Метод очистки газов от NO_x	Эффективность, %
Восстановление углеводородами на Pd- или Pt-катализаторе	>90
Каталитическое восстановление природным газом при повышенном давлении	95–97
Низкотемпературное каталитическое восстановление аммиаком	96–100
Разложение в низкотемпературной плазме в присутствии восстановителей	80–90
Термическое разложение в потоке газа-восстановителя	90–99
Термическое разложение в присутствии твердых восстановителей	98–100
Абсорбция щелочными растворами	75–80
Абсорбция растворами карбамида (5–10%) и сульфаминовой кислоты (0,3%)	92–99
Абсорбция рециркулирующей азотной кислотой	98
Абсорбция растворами гипохлоритов	80
Адсорбция лигнином в кипящем слое	99

Литература

1. Gholami F., Tomas M., Gholami Z., Vakili M. Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review // Science of the Total Environment. 2020. V. 714. Pp. 136712(1–26).
2. Гапонов В.Л., Парамонова О.Н. Анализ распространения в воздушном бассейне городских территорий загрязняющих веществ, содержащихся в выбросах предприятий топливно-энергетического комплекса // Инженерный вестник Дона, 2015, №3. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2015/3193.
3. Зубарева Е.Г., Курень С.Г., Юртаев А.А. Экологический мониторинг токсичности отработавших газов автомобилей // Инженерный вестник Дона, 2018, №1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2018/4642
4. Shah V., Jacob D.J., Dang R. et al. Nitrogen oxides in the free troposphere: implications for tropospheric oxidants and the interpretation of satellite NO_2 measurements // Atmos. Chem. Phys. 2023. V. 23. Pp. 1227–1257.

5. Бретшнайдер Б., Курфюрст И. Охрана воздушного бассейна от загрязнений: технология и контроль. Л.: Химия, 1989. 288 с.
6. Niu H., Leung D.Y.C. A review on the removal of nitrogen oxides from polluted flow by bioreactors // *Environ. Rev.* 2010. V. 18. Pp. 175–189.
7. Новый справочник химика и технолога. Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы. С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 1142 с.
8. Котлер В.Р. Оксиды азота в дымовых газах котлов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 144 с.
9. Химия окружающей среды /Под ред. Дж.Бокриса. М.: Химия, 1982, 671 с.
10. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: Теория и практика. Влияние на свойства металлов. Л.: Машиностроение, 1987. 232 с.
11. Namada H., Haneda M. A review of selective catalytic reduction of nitrogen oxides with hydrogen and carbon monoxide // *Applied Catalysis A: General.* 2012. V. 421-422. Pp. 1–13.
12. Аничкова С.Н., Зыкова А.М., Тумановский А.Г. и др. Развитие технологии снкв и перспективы ее применения // *Теплоэнергетика.* 2021. №6. С. 110–116.
13. Ko B.H., Hasa B., Shin H., Zhao Y., Jiao F. Electrochemical Reduction of Gaseous Nitrogen Oxides on Transition Metals at Ambient Conditions // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. Pp. 1258–1266.
14. Ткаченко И.Г., Шабля С.Г., Твардиевич С.В. и др. Способ комплексной очистки дымовых газов. Патент РФ № 2676642С1. Опубл. 09.01.2019. URL: patents.google.com/patent/RU2676642C1/ru.
15. Гладышев В.П., Ковалева С.В., Коршунов А.В. Реакции репропорционирования соединений азота в системе очистки технологических

газов травильных производств от оксидов азота // Инженерная экология. 1999. №6. С.52–60.

References

1. Gholami F., Tomas M., Gholami Z., Vakili M. Science of the Total Environment. 2020. V. 714. Pp. 136712(1–26).
2. Gaponov V.L., Paramonova O.N. Inzhenernyj vestnik Dona. 2015. №3. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2015/3193.
3. Zubareva E.G., Kuren' C.G., Yurtaev A.A. Inzhenernyj vestnik Dona 2018. №1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2018/4642
4. Shah V., Jacob D.J., Dang R. et al. Atmos. Chem. Phys. 2023. V. 23. Pp. 1227–1257.
5. Bretsneider B., Kurfurst I. Okhrana vozdušnogo basseyna ot zagryaznenij: tekhnologiya i kontrol' [Protection of the air basin from pollution: technology and control]. Leningrad: Khimiya, 1989. 288 p.
6. Niu H., Leung D.Y.C. Environ. Rev. 2010. V. 18. Pp. 175–189.
7. Novyj spravochnik khimika i tekhnologa. Radioaktivnyje veshchestva. Vrednyje veshchestva. Gigiyenicheskiye normativy [The new handbook of chemist and technologist. Radioactive substances. Harmful substances. Hygienic standards]. St.-Petersburg: "Professional", 2004. 1142 p.
8. Kotler V.P. Oksidy azota v dymovykh gazakh kotlov [Nitrogen oxides in boiler flue gases]. Moscow: Energoatomizdat, 1987. 144 p.
9. Environmental chemistry. J.O'M Bockris, ed. New York: Plenum Press. 1977. 795 p.
10. Grilikhes S.Ya. Elektrokhimicheskoe i khimicheskoe polirovanie: teoriya i praktika. Vliyanie na svoystva metallov [Electrochemical and chemical polishing: Theory and practice. Influence on the properties of metals]. Leningrad: Mashinostroyenie, 1987. 232 p.
11. Hamada H., Haneda M. Applied Catalysis A: General. 2012. V. 421-422. Pp. 1–13.

12. Anichkova S.N., Zykova A.M., Tumanovskij A.U. et al. Teploenergetika. 2021. №6. pp. 110–116.
13. Ko B.H., Hasa B., Shin H., Zhao Y., Jiao F. J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. Pp. 1258–1266.
14. Tkachenko I.G., Shablya S.G., Tvardiyevich S.V. et al. Sposob kompleksnoj ochistki dymovykh gazov [Method of complex flue gas cleaning]. Patent RU 2676642C1. Published 09.01.2019. URL: patents.google.com/patent/RU2676642C1/ru.
15. Gladyshev V.P., Kovaleva S.V., Korshunov A.V. Inzhenernaya ekologiya. 1999. №6. pp.52–60.