

О возможности использования пероксида водорода для улавливания оксидов азота в радиохимических производствах

© О. А. Устинов*, С. А. Якунин

Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А. А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, 5а; * e-mail: OAUstinov@bochvar.ru

Получено 14.06.2016

УДК 621.039.7

Применительно к задачам улавливания оксидов азота из отходящих газов проанализированы и обобщены литературные сведения о взаимодействии H_2O_2 с оксидами азота и HNO_2 . Установлено, что H_2O_2 взаимодействует только с растворенными в водном растворе NO и HNO_2 , а растворимость NO повышается с возрастанием содержания HNO_3 . Приведены примеры повышения эффективности улавливания оксидов азота при применении H_2O_2 .

Ключевые слова: оксиды азота, улавливание, абсорбция, водные растворы, азотная кислота, азотистая кислота, пероксид водорода.

В радиохимических производствах часто применяется растворение различных продуктов в HNO_3 , которое сопровождается выделением в газовую фазу оксидов азота. Предложено много способов очистки таких газовых потоков, в том числе с использованием в качестве окислителя H_2O_2 . Цель данного обзора – подробный анализ по литературным источникам влияния H_2O_2 на эффективность улавливания оксидов азота.

Азот в соответствии со степенями окисления образует 6 оксидов: N_2O , NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 . Поскольку большинство способов улавливания использует водные растворы, первоначально рассмотрим взаимодействие оксидов азота с водой.

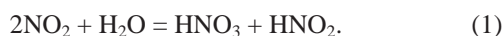
Физическая растворимость N_2O в 100 г воды – 130 $см^3$ при 273 К, 63 $см^3$ при 293 К [1]. Химического взаимодействия с водой нет. Технологий улавливания N_2O жидкими поглотителями не разработано, основной способ обезвреживания – высокотемпературное разложение [2], поэтому N_2O исключен из дальнейшего рассмотрения.

Физическая растворимость NO в 100 г воды при атмосферном давлении – 7.38 $см^3$ при 273 К, 4.71 $см^3$ при 293 К (объем газа приведен к 273 К) [1]. Химического взаимодействия с чистой водой нет. Растворимость NO в водных растворах HNO_3 возрастает (см. ниже) [1].

Зависимость растворимости NO S ($см^3/100$ $см^3$) от массовой доли HNO_3 в поглощающем водном растворе C (%) при 298 К

C	0	0.5	1	2	4	6	12	65	99
S	4.1	70	100	148	236	319	420	922	1250

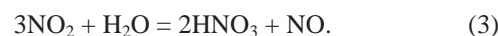
NO_2 взаимодействует с водой по реакции



При этом HNO_2 разлагается по реакции



Тогда суммарная реакция будет представлена следующим образом:



Особенностью приведенных реакций является выделение NO .

Реакция (2) протекает с большой скоростью. Например, при содержании в растворе 0.5 кмоль/ $м^3$ HNO_3 , 0.5 кмоль/ $м^3$ HNO_2 и 1% NO в газовой фазе при 298 К разложение HNO_2 на 95% произойдет через 2.7 с [1]. Повышение температуры увеличивает скорость распада HNO_2 .

По данным работы [3], реакция, обратная реакции (2), $2NO + HNO_3 + H_2O = 3HNO_2$, ускоряется с нарастанием концентрации HNO_2 .

N_2O_3 с большой скоростью образуется из NO_2 и NO по реакции



(в работе [1] приводятся сведения, что равновесие реакции образования N_2O_3 в смеси газов, состоящей из NO и NO_2 , устанавливается за 0.1 с).

N_2O_3 взаимодействует с водой по реакции



Как следует из уравнений (4), (5), смесь NO и NO_2 1 : 1 (мол.) при взаимодействии с водой образует только HNO_2 . При возрастании содержания NO_2 в смеси выше 1 : 1 (мол.) в водном растворе помимо HNO_2 появляется HNO_3 по уравнению (1).

N_2O_4 образуется в результате димеризации NO_2 . Степень диссоциации чистого N_2O_4 при атмосферном давлении изменяется от 8% при 293 К до 99.96% при 563 К. Скорость взаимных превращений NO_2 и N_2O_4 высока. С водой N_2O_4 реагирует аналогично NO_2 с образованием HNO_3 и HNO_2 [1].

Таблица 1. Зависимость концентрации растворенных в воде NO_x и относительных концентраций образовавшихся HNO_2 и HNO_3 от степени окисленности NO_x

Степень окисленности NO_x , %	Концентрация растворенных NO_x , мг/л	NO_2/NO_x , %	NO_3/NO_x , %
13	31	98	3
22	44	90	8
33	88	83	15
47	125	75	25
57	150	70	28
63	175	65	30
82	206	53	48
92	213	48	50

N_2O_5 не образуется при окислении NO , не участвует в получении HNO_3 , существует в специфических условиях и в настоящем обзоре не рассматривается.

В работе [4] изучена зависимость концентрации растворенных в воде NO_x и относительных концентраций образовавшихся HNO_2 и HNO_3 от степени окисленности NO_x (табл. 1). Из табл. 1 следует, что малоокисленная смесь оксидов азота (степень окисленности 13%) мало растворима в воде и образует в основном HNO_2 ($\text{NO}_2/\text{NO}_x = 98\%$), а при почти полной степени окисленности NO_x ($\text{NO}_2/\text{NO} = 92\%$) образуется близкая к эквимольной смесь HNO_3 и HNO_2 , что соответствует реакции (1).

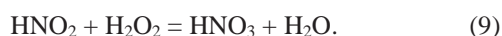
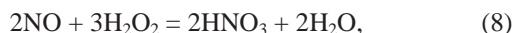
Реакции (1)–(5) протекают при улавливании оксидов азота в контактных аппаратах (например, в тарельчатых колоннах) при получении HNO_3 , но при этом следует учитывать, что HNO_2 разлагается по реакции (2) с образованием NO , а NO и HNO_2 окисляются кислородом воздуха по реакциям (6) и (7)



причем обе реакции, а особенно реакция (6), медленные, что существенно усложняет работу тарельчатых колонн и снижает их эффективность.

Введенный в колонну вместо воздуха более сильный окислитель (кислород или озон) повышает эффективность улавливания оксидов азота. В процессе поиска более эффективных окислителей некоторые исследователи стали применять H_2O_2 .

Из фигурирующих в реакциях (1)–(7) соединений с H_2O_2 взаимодействуют NO и HNO_2 по реакциям (8), (9) [1]



По утверждению авторов работы [5], первая из этих реакций характеризуется высокой скоростью, а

вторая – существенно более медленная. По данным работы [4], реакция (8) ускоряется при возрастании концентрации H^+ .

В технической литературе имеется много сведений о применении H_2O_2 для очистки отходящих газов от оксидов азота. В работе [6] приводится перечень таких процессов:

1) процесс Kanto Denka, в котором скруббирование осуществляется водным раствором с содержанием 0.2% H_2O_2 и 10% HNO_3 ;

2) процесс Nikon, в котором применяется водный раствор с содержанием 3.5% H_2O_2 и 10% NaOH ;

3) процесс Ozawa, в котором H_2O_2 впрыскивается в очищаемый газ, образующаяся жидкость сепарируется и HNO_3 нейтрализуется щелочью;

4) процесс с введением H_2O_2 непосредственно в реакционную систему, в которой образуется NO_x ;

5) восстановление NO до N_2 совместно с аммонийными солями с помощью H_2O_2 при повышенной температуре.

В работе [6] сообщается, что при орошении отходящих газов раствором, содержащим 0.5–1.0 мас% H_2O_2 и 35–45 мас% HNO_3 , объемная доля NO_x снижается с 3000–4000 до 200 млн⁻¹.

В работе [7] в процессе очистки газового потока, содержащего 1 об% NO , при введении в орошающую жидкость H_2O_2 коэффициент очистки возрастал при увеличении концентрации HNO_3 , снижении температуры, уменьшении скорости газового потока и при введении в газовый поток кислорода воздуха (табл. 2).

В примерах патента [8] показано, что в тарельчатой колонне, орошаемой водой, объемная доля оксидов азота снижалась с 0.15 до 0.07%, а при введении в орошающий раствор 56 кг/м³ H_2O_2 – до 0.02%. При подаче в колонну 0.35% NO_x и орошении чистой водой на выходе объемная доля составляла 0.15%, а при добавлении 29 кг/м³ H_2O_2 – 0.08%. Введение в орошающий раствор помимо H_2O_2 азотной кислоты (52%) снижало объемную долю NO_x с 0.35 до 0.045%.

В работе [9] рассмотрено улавливание оксидов азота низких концентраций из потока азота. Орошающая жидкость содержала 37–55 мас% HNO_3 и 0.4–37 мас% H_2O_2 . Температура составляла 215–293 К. Объемная доля NO снижалась от исходной величины 295–300 до 65–180 млн⁻¹. Наиболее существенным фактором являлась концентрация HNO_3 (55%-ная кислота снижала объемную долю NO до 65 млн⁻¹). Высокая концентрация H_2O_2 (37%) к резкому снижению объемной доли NO не приводила (с 295 до 100 млн⁻¹). Объемная доля NO_2 после контакта с

Таблица 2. Сравнение режимов газоочистки азотной кислотой в присутствии H_2O_2 . Объемная доля NO в исходном газе 1%, небольшой избыток H_2O_2 относительно стехиометрии в кислоте для окисления NO_x

Газ-носитель	Рабочая температура противоточной части колонны, К	Концентрация поглощающей кислоты, кмоль/м ³ $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	Коэффициент очистки от NO_x при указанной скорости газа-носителя, дм ³ /с (нормальные условия)			
			1.1	2.2	4.4	8.9
Азот	256	10	830	500	130	25
»	266	10	330	280	35	16
»	295	10	125	55	27	8
Воздух	240	6.5	>800	360	170	55
»	293	6.5	180	100	50	–
Азот	293	6.5	92	20	2–3	–
Воздух	273	0.5	220	88	40	12
»	293	0.5	115	55	20	8

орошающей жидкостью повышалась от исходного значения 2–60 до 75–165 млн^{–1}. Появлению больших количеств NO_2 способствуют высокие концентрации как HNO_3 , так и H_2O_2 .

Объемная доля суммы NO и NO_2 снижалась от 297–360 до 193–255 млн^{–1}, т.е. на 28–35%.

В примерах патента [8] наглядно проиллюстрированы возможности H_2O_2 . NO_2 из потока азота в отсутствие кислорода полностью поглощался водой и наполовину превращался в HNO_3 , что соответствует реакции (1). При введении в поглощающий раствор 40 кг/м³ H_2O_2 практически весь поглощенный NO_2 превращался в HNO_3 , что подтверждает реакцию (9). В аналогичных условиях NO , содержащийся в потоке азота при отсутствии кислорода и NO_2 , растворялся в воде, содержащей 40 кг/м³ H_2O_2 , в количестве 3% от пропущенного объема, что примерно соответствует физической растворимости NO в чистой воде, т.е. газообразный NO пероксидом водорода не окислялся.

В то же время при создании дополнительных условий и факторов окисления степень улавливания NO и превращения в кислоту в присутствии H_2O_2 начинала существенно возрастать.

Представляет интерес информация материала [10]. В газ-носитель (воздух) при расходе 0.64 дм³/с (измеренном при нормальных условиях) с исходной объемной долей NO 480, NO_2 200 млн^{–1} вводили пары H_2O_2 и пропускали поток через фильтрующую колонну (фрагменты стекла 4 × 40 см, кольца Рашига 2 × 4 мм, катализатор – силикагель). Без введения H_2O_2 объемная доля NO снижалась до 430 млн^{–1} (на 10%), объемная доля NO_2 оставалась без изменения (200 млн^{–1}). С добавлением паров H_2O_2 (полученных из 50%-ного раствора) объемная доля NO снижалась до 0 млн^{–1} (на 100%), NO_2 – до 30 млн^{–1} (на 85%). Упомянутые конечные концентрации достигались через 600 с после начала пропускания. Таким образом, взаимодействие оксидов азота с газообразным H_2O_2 обеспечивало практически полное удаление

NO и значительное снижение содержания NO_2 . Вероятно, в данном случае дополнительным фактором, обеспечивающим снижение концентрации обоих оксидов азота, является гетерогенный окислительный процесс на развитой поверхности насадки фильтрующей колонны.

В работе [11] рассмотрен еще один аспект применения H_2O_2 – использование гомогенного катализатора. Газовый поток 0.50 м³/с (измеренный при нормальных условиях) с концентрацией NO_x [$\text{NO}_2 : \text{NO} = 2 : 1$ (мол.)] 2500 мг/м³ пропускали через абсорбционную колонну с 4 м³ раствора, содержащего 0.5 мас% H_2O_2 , 5 мас% HNO_3 и 5 кг/м³ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Концентрация NO_x на выходе из колонны составила 200 мг/м³ (улавливание 92%).

Аппаратурное и технологическое исполнение некоторых упомянутых процессов представлено в табл. 3.

Таким образом, введение H_2O_2 повышает эффективность улавливания NO водными растворами в присутствии HNO_3 . В то же время повышение концентрации HNO_3 снижает степень улавливания NO_2 , как показано в табл. 4.

Из приведенной информации можно сделать следующие выводы. NO незначительно растворяется в чистой воде, растворимость растет с увеличением содержания HNO_3 . NO медленно окисляется кислородом до NO_2 . Диоксид NO_2 при взаимодействии с водой превращается в HNO_3 и HNO_2 , последняя разлагается с высокой скоростью с образованием NO и HNO_3 . Эквимоларные смеси NO и NO_2 взаимодействуют с образованием N_2O_3 и при растворении в воде образуют только HNO_2 . Увеличение содержания NO_2 выше эквимоларного соотношения приводит к появлению HNO_3 . H_2O_2 окисляет как NO , так и HNO_2 , в обоих случаях с образованием HNO_3 , причем в первом случае скорость реакции высокая, во втором – более медленная. Однако NO взаимодействует с H_2O_2 только в растворенном состоянии (газообразный NO способен