

Екол. Зашт. Живот. Сред.	Том	Број	стр.	Скопје
	6	1/2	45-52	1998/99
Ekol. Zašt. Život. Sred.	Vol.	No.	p.p.	Skopje

ISSN 0354-2491
УДК: 631.862(497.17)
стручен труд

СОЗДАВАЊЕ, КОНВЕРЗИЈА И ОТСТРАНУВАЊЕ НА АЗОТНИТЕ ОКСИДИ. II. ДЕЛ - ОТСТРАНУВАЊЕ НА АЗОТ МОНОКСИД СО НАТРИУМ ОКСИД

Филимена ПОПОСКА¹ и Костадин НИКОЛОВСКИ¹

Технолошко-металуршки факултет, п.ф. 580, Скопје, Македонија

ИЗВОД

Попоска, Ф. & Николовски, К. (1998/99). Создавање, конверзија и отстранување на азотните оксиди. II. Дел. Отстранување на азот моноксид со натриум оксид. Екол. Зашт. Живот. Сред. Том 6, Бр. 1/2, 45 -52, Скопје.

Во 1962 година цела Америка беше шокирана од појавата на една книга. Во својот бестселер "Silent Spring" (Немата пролет) биологот Rachel Carson го разобличи проблемот на загадување на воздухот до таков степен да совеста на нејзините сонародници беше поттикната како никогаш дотогаш.

Поединечни видови животни се потполно изумрени. За други изгледите за преживување стануваат од ден на ден сè помали. Бројот на птици, кои како уништувачи на инсектите беа најдобриот заштитник на природата, е опаднат за скоро 90 %. Други видови птици во одредени подрачја се потполно исчезнати.

Но, не само луѓето и животните се погодени со ова. Штетите нанесени на земјоделието стануваат се позначајни, а во поодделни подрачја на развиените индустриски региони некои растителни видови не можат повеќе да се одгледуваат. Околу 25 000 културни растенија постојат денес на Земјата. Ако човекот не се бори за нивната заштита тој мора да очекува дека бројот на гладни деца наместо да се намалува од ден на ден ќе станува се поголем и поголем.

Исто така и културните споменици и зданија, кои долго време останаа ненападнати од забот на времето во последните години стануваат се повеќе жртва на загадениот воздух.

Азотните оксиди со своето штетно влијание се еден од важните причинители на овие појави. Затоа во овој текст ќе се задржиме на некои од можните начини за нивното отстранување од отпадните индустриски гасови.

Клучни зборови: азотни оксиди, кинетика, адсорпција, Langmuir, Hinshelwood

ABSTRACT

Poposka, F. & Nikolovski, K. (1998/99). Entstehung, umsetzung und wirkungvon Stickoxiden. II Teil. Ekol. Zašt. Život. Sred. Vol.6, No 1/2, 45-52, Skopje.

Zur Untersuchung der Kinetik der Reaktionen von NO an Na₂O wurden gravimetrische Versuche durchgefuehrt. Dabei wurden ueber die Oxidproben (Tabletten oder Pulver) NO-Ar-Mischungen geleitet. Zur Messung der dabei auftretenden Massenzunahmen diente eine magnetische Schwebewaage. Bei der Versuchen wurden variiert:NO-Partialdruck im stroemenden NO-Ar-Gasgemisch von 1 atm Totaldruck und Versuchstemperatur.

Die Reaktion von NO an Na₂O lässt sich durch Aufteilung des Gesamtvorgangs in Adsorption und chemische Reaktion quantitativ beschreiben. Die Auswertung der Versuchsergebnisse nach einem kinetischen Ansatz führt bei Anwendung geeigneter Linearisierungsverfahren zu der Feststellung, dass NO bei Temperaturen unterhalb 100°C an Na₂O hauptsächlich adsorbiert wird. Mit zunehmender Temperatur gewinnt die chemische Reaktion an Bedeutung, deren Geschwindigkeit einer monomolekularen Adsorption an besonderen Aktivplätzen proportional ist.

Key words: Stickoxiden, Kinetik, Adsorption, Langmuir, Hinshelwood

3.0. НАЧИНИ НА ОТСТРАНУВАЊЕ НА АЗОТНИТЕ ОКСИДИ

Просторот не дозволува да се цитираат сите досегашни испитувања за смалување на концентрацијата на азотните оксиди во отпадните гасови. Соодветните промени на процесите на согорување за да се смалат N- и O-потенцијалите и температурните шпицеви, по пат на промена на конструкција на бренерите, воведување на повеќестепено согорување, рецикулација на гасовите и бирање на погоден однос гориво/воздух дадоа добри резултати и смалувања на NO_x концентрациите и за повеќе од 60 %.

Но основните технолошки мерки за отстранување главно се состојат во примена на процесите на апсорпција, адсорпција и каталитичко разложување на азотните оксиди.

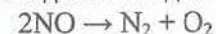
Апсорпцијата, која како операција се среќава и во добивање на азотната киселина се изведува во водена средина, во која се раствора NO₂, а присутниот NO се отстранува било по пат на накондна оксидација и рецикулација или по пат на реакција во водена средина (на пример FeSO₄).

Адсорпционите особини на низа соединенија во однос на азотните оксиди, како можност за решавање на проблемот на отстранување на истите се доста испитувани. Од теоретски аспект овие истражувања се успешни, но од практичен постојат низа проблеми, од кои основен е десорпцијата на адсорбираните компоненти, во кои случаи нормално ќе се јават повторно гасови со значителни повисоки концентрации на азотни оксиди од почетните. Овие испитувања меѓутоа се од многу поголемо значење доколку поединечните адсорбенти покажуваат истовремено и каталитичко дејство посебно во однос на некои реакции на разложување на азотните оксиди, што е

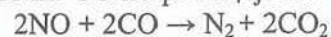
доста чест случај. Најнадежни адсорбенти би требало да се бараат во разните метални оксиди, како CrO₂, силикагел, Fe₂O₃, Al₂O₃, NiO, TiO₂, MgO, CaO, Mn₂O₃, но и некои други како zeolitите, молекуларните сита, паладиумот, платината, графитот и активниот јаглен.

За каталитичкото разложување на азотните оксиди исто така главно се користат горе споменатите метални оксиди. Покрај теоретските истражувања за објаснување на механизмот на реакциите на разложување и степенот на конверзија, постојат и бројни податоци за кинетиката на овие реакции, но и доста непознаници, особено заради постојаниот стремеж за намалување на дозволените концентрации на азотните оксиди, променливата активност на катализаторите во различни температурни подрачја, малата брзина на разложување, особено при ниски концентрации на азотните оксиди, нееднаквата едновремена активност во однос на група од штетните супстанции итн. Затоа каталитичкото разложување и понатаму ќе биде предмет на истражување. При тоа најголемо внимание досега е посветено на следните можности за отстранување на азотните оксиди.

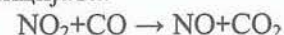
1. Декомпозиција на NO главно на металните оксиди по следните реакции:



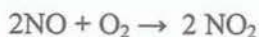
2. Каталитичка редукција на NO во присуство на CO по реакцијата:



3. Каталитичка редукција на NO₂ со CO по реакцијата:



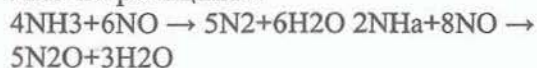
4. Каталитичка оксидација на NO со O₂ по реакцијата:



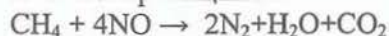
5. Каталитичка редукција на NO со H_2 по реакциите:



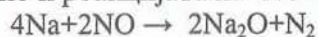
6. Каталитичка редукција на NO со NH_3 по реакциите:



7. Каталитичка редукција на NO со метан по реакциите:

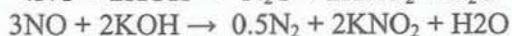


За дејството на NO врз Na можат да се најдат во литературата уште помалку наоди. Така според Holt & Sims (1894) NO реагира со Na при 200 °C и при тоа доаѓа до создавање на смеса од натриум нитрат и нитрит. Nachbaur (1962) и Gehlen (1939) ги испитале продуктите на реакцијата и дошле до заклучок дека реакцијата на NO со Na се одвива на ист начин како и реакцијата на NO со Na_2O



со тоа што во вториот чекор Na_2O понатаму реагира со нови количини на NO.

Реакцијата на NO со KOH е испитувана од Emich уште далечната 1892 година на температури до 175 °C, а истражувањата при повисоки температури со други алкални хидроксиди ги проширил Barnes (1931) и со нив ги потврдил заклучоците на Emich дека реакцијата се одвива согласно равенките:



И за реакцијата на NO со Na_2O , која е предмет на наш интерес постојат многу малку литературни наоди. Повикувајќи се на истражувањата на Nachbaur (1962), Zintl & Baumbach (1931), Barnes

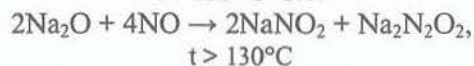
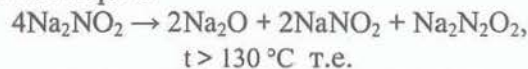
(1931) и Casanova (1959) може да заклучиме дека под 100 °C реакцијата е многу спора и се одвива согласно равенката:



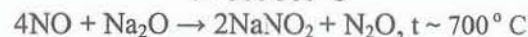
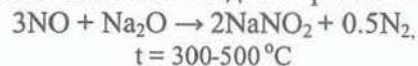
При 100 °C почнува да се одвива доста егзотермна реакција која води до создавање на Na_2NO_2 (хидронитрит) согласно равенката:



нестабилно соединение кое почнувајќи од 130 °C се разложува на нитрит и хипонитрит:



Casanova (1959) ги испитувал реакциите на NO, NO_2 и N_2O_3 со Na_2O и NaNO_2 при температури повисоки од 250 °C и дошол до заклучок дека тие се одвиваат согласно следните равенки:



Прегледот на условите на стабилност на соединенијата во разгледуваниот систем Na-O-N врз основа на термодинамичките дијаграми на состојбата, според термодинамичките податоци за овие соединенија дадени од Barin & Knacke (1978), ги дава подрачјата на стабилност на цврстите соединенија во системот Na-O-N, дадени на Сл. 4.

Од сите овие со право најголемо внимание се посветува на каталитичката редукција на NO со CO, бидејќи овие скоро секогаш доаѓаат заедно во отпадните гасови, понатаму каталитичката оксидација на NO до NO_2 и каталитичката редукција на NO со CH_4 и H_2 .

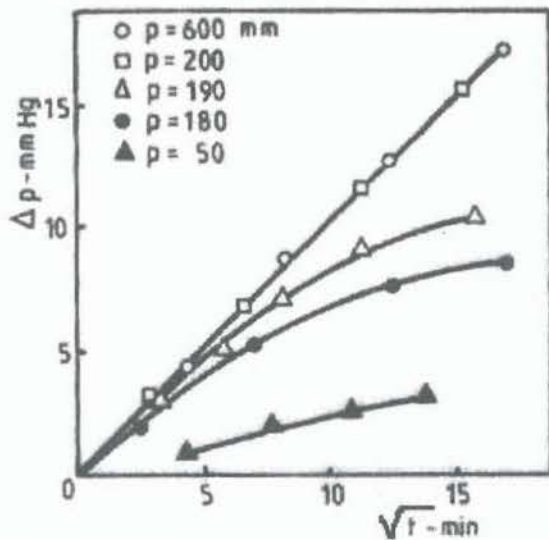
4.0. ОТСТРАНУВАЊЕ НА АЗОТ МОНОКСИДОТ СО НАТРИУМ ОКСИД

При постоење на толкав голем број на можности за намалување на концентрацијата на азот моноксидот во отпадните индустриски гасови, нашиот избор сепак падна на примена на реакциониот систем $\text{NO}_{(\text{g})}$ со $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{g})}$, условен пред се од практичното сознание дека

емисијата на азотните оксиди од печките во индустријата за производство на цемент е неверојатно ниска и покрај високотемпературните процеси, кои се одвиваат во нив, а што би можело да се должи на присуството на голема содржина на алкалии во шаржите.

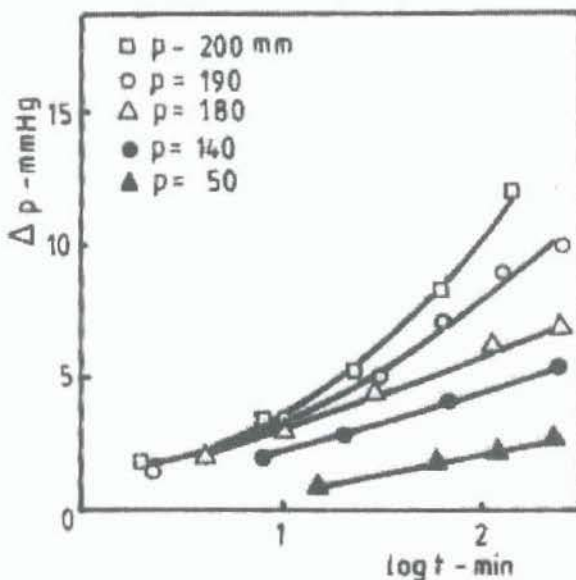
4.1. Досегашни истражувања

Реакциите помеѓу азотните оксиди и алкалните метали и нивните оксиди, односно хидрооксиди, досега се малку истражувани. Најголем дел од овие истражувања се изведувани уште пред повеќе од 50 години, па најголем дел од нив не содржат никакви кинетички согледувања.



Сл. 1 Зависност на Δp од времето - параболично подрачје

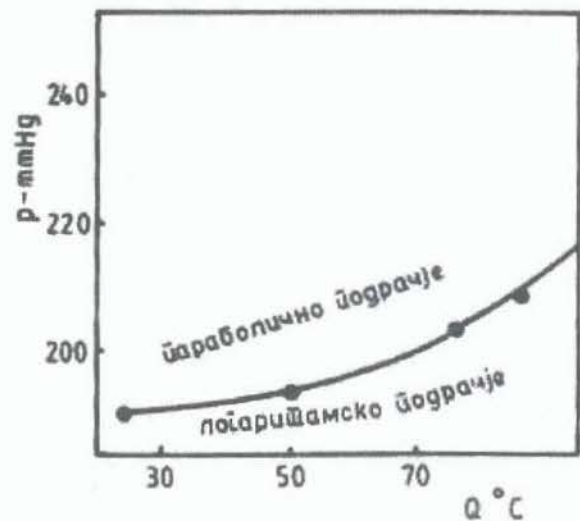
Fig. 1 Die Abhängigkeit zwischen dem Δp mit der Zeit - parabelisches Gebiet



Сл. 2 Зависност на Δp од времето - логаритамско подрачје

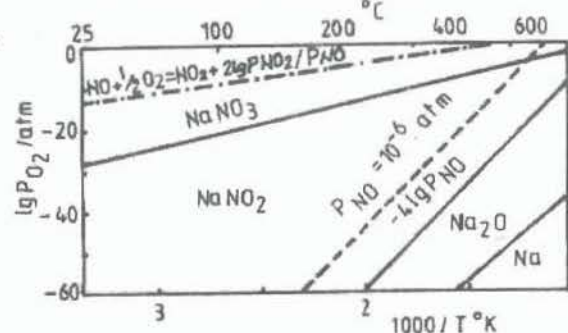
Fig. 2 Die Abhängigkeit zwischen dem Δp mit der Zeit - logarithmisches Gebiet

Addison & Lewis (1953) пуштале гасна смеша од $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$ при општ притисок од 1 atm преку метален натриум и при тоа утврдиле дека во температурно подрачје помеѓу 60 и 80 °C, веќе после 15 минути се формира цврст слој од NaNO_2 , кој ја спречува понатамошната реакција. Besson & Azzopardi (1962) ја истражувале кинетиката на реакцијата на NO_2 со Na волуметриски при притисоци на NO_2 од 50 до 600 tora и температури од 22 до 105 °C. Според овие истражувања при тоа доаѓа до градба на NaNO_2 согласно реакцијата: $\text{Na} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_2$, додека временските криви покажуваат при ниски притисоци на NO_2 експоненцијална, а при високи притисоци параболична зависност, што е видно од Сл. 1, 2 и 3.



Сл. 3 Промена на преодниот Δp од температурата

Fig. 3 Die Änderung des Übergangsdruckes Δp bei verschiedenen Temperaturen



Сл. 4 Термодинамички дијаграм на состојбата на Na-O-N системот

Fig. 4 Thermodynamisches Zustandsdiagramm des Systems Na-O-N

На база на дијаграмот на Сл. 4 може да се заклучи дека после повлекување на коегзистентната линија на NO за притисок од 1 atm неговата реакција со Na_2O најнапред води до градба на NaNO_2 , чие подрачје на стабилност при даден притисок на O_2 е ограничено на ниски температури. Така, ако земеме притисок на O_2 во гасната фаза од 10^{-5} atm, тогаш градбата на NaNO_2 при притисок на NO поголем од 10^{-6} atm е можна само при температури под 450°C . Натриум нитратот, чија градба при реакцијата на NO со Na_2O може да следува преку градбата на NaNO_2 , според дадениот график може да биде стабилен на пример при притисок на NO од 1 atm и притисоци на O_2 поголеми од 10^{-3} atm само при температури над 700°C .

4.2. Експериментална поставеност

За мерење на взаемодејството на NO со Na_2O во овие истражувања употребен е гравиметриски метод, кај кој масениот прираст на натриум оксидната проба континуирано е регистриран со помош на магнетска вага на фирмата Sartorius. Цилиндричната таблета на Na_2O ($2,5 \times 13$ mm) пресувана при 150 atm или прашкастиот Na_2O се постават на еден кварцен држач, односно во Ag-лонче. Низ апаратурата во која е сместен цврстиот примерок струи реакционата гасна смеша аргон-азот монооксид при општ притисок од 1 atm и парцијални притисоци на NO од 10^{-3} до 2×10^{-2} atm. Испитувањата се вршени во температурно подрачје од 21 до 700°C . Чистите реакциони гасови Ag и NO, како и цврстиот Na_2O се набавени од фирмата Merck. Изгледот на апаратурата е претставен на Сл. 5.

4.3. Обработка на експерименталните резултати

Од неколкуте методи за анализа на експерименталните мерења на промената на масениот прираст на цврста проба со времето (Сл. 6) беше избрана методата на претходна линеаризација на временска крива и изнаоѓање на емпи-

риска равенка која ќе ги задоволува експериментално добиените резултати (Николовски 1978). Така, приближна линеаризација е постигната со употреба на log-log систем.

$$\Delta m = \frac{p_{\text{NO}} \tau^n}{a + b_x p_{\text{NO}}}$$

за времиња до 40 минути, после кое време прирастот е поспор што се објаснува со дифузиони ефекти. Со диференцирање на овој израз добиена е промената на брзината на конверзија со времето и овие криви се на ист начин обработени.

4.4 Дискусија на експерименталните резултати

Врз база на обработка на временските криви дадено е објаснување за кинетиката на реакциите на NO со Na_2O , која во потполност се согласува со експериментално добиените податоци. Имено, следните претпоставки преку соодветни аналитички изрази ги потврдуваат овие согледувања:

1. Адсорпција

Азот монооксидот најнапред се адсорбира на натриум оксидот. За да се опише временската промена на брзината на адсорпција, употребена е модифицираната форма на добро познатиот адсорпционен израз на Roginskij & Zeldovich (1934, 1937), потврден од Elovich (1937). Оваа зависност за прв пат применета од Bangham & Burt (1924) гласи:

$$i_d = k_i \exp[-k'_i \theta_i(\tau)] \quad (2)$$

и при тоа k_i и k'_i се константи, додека изразот $\theta_i(\tau)$ го претставува степенот на покриеност на адсорпционата површина на Na_2O со NO и тој е временски зависен,

$$\theta_i(\tau) = B \cdot t, p_{\text{NO}} = \text{const.} \quad (3)$$

2. Хемиска реакција

Еден дел од адсорбираните примероци во резултат на побрза хемиска реакција во споредба со адсорпцијата реагира. Се претпоставува дека овие примероци се адсорбирани на активните центри за чие покривање би можел да

важи Langmuir-овиот израз за адсорпција, така да кинетиката на хемиската реакција може да биде опишана со Langmuir-Hinshelwood-овиот израз за брзината на каталитичките реакции

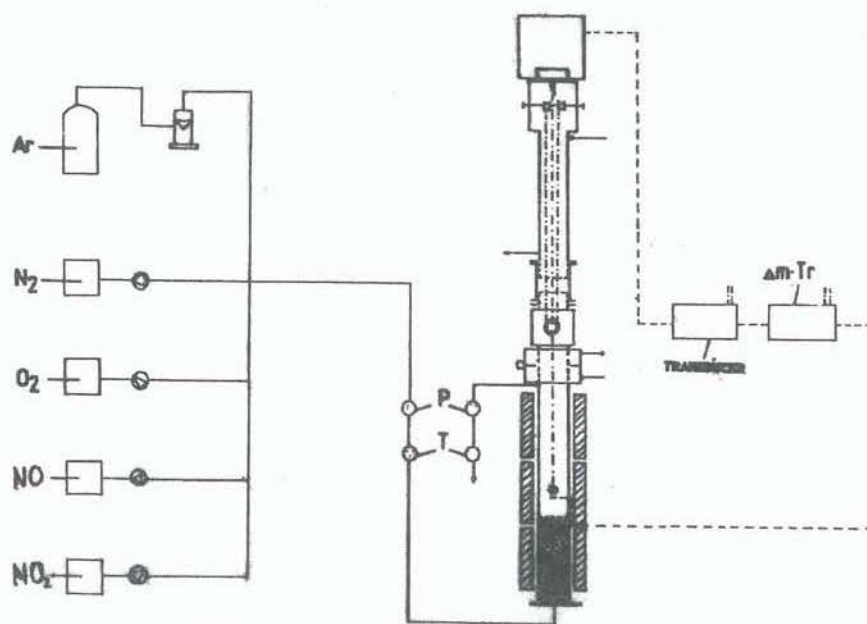
$$i_r = k_r \theta_2 = k_r \frac{p/\pi}{1 + p/\pi} \quad (4)$$

при што π претставува полупритисок кој се постигнува при $\theta_2 = 1/2$.

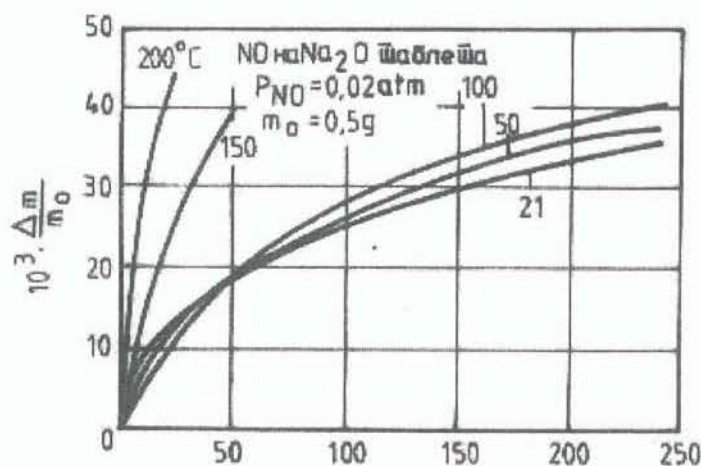
Од ова произлегува дека NO многу бргу ги запоседува активните

места на површината на Na_2O , така да степенот на покривање на површината θ_2 во испитуваното подрачје секогаш ја постигнува својата максимална вредност, а тоа пак од своја страна значи дека брзината на хемиската реакција при константен парцијален притисок на NO ќе биде временски константна, т.е.

$$i_r = k_r C, p_{\text{NO}} = \text{const.} \quad (5)$$



Сл. 5. Изглед на експерименталната апаратура
Fig. 5. Aussicht von Versuchsaapparatur



Сл. 6 Промена на масениот прираст на Na_2O -таблета при нејзина реакција со NO, при $p_{\text{NO}} = 0.02$ atm и различни температури

Fig. 6 Zeitlicher Verlauf der Gewichtszunahme bei der Reaction von NO an einer Na_2O -Tablette, bei $p_{\text{NO}} = 0.02$ atm und verschiedenen Temperaturen

3. Градба на слој од продукти

Особено при повисоки температури бргу создадените цврсти реакциони

продукти го спречуваат приодот на NO кон подлабоките слоеви на цврстиот примерок на Na_2O (сеедно во облик на

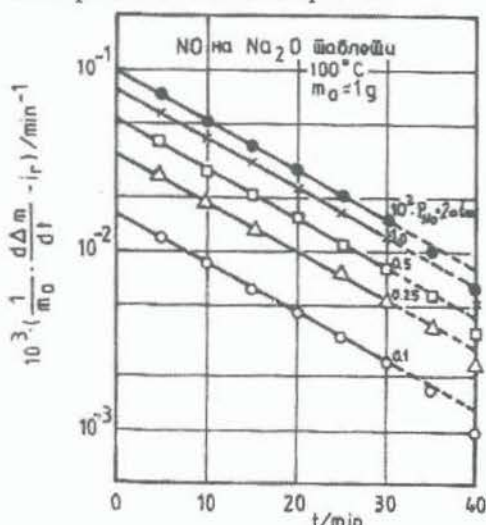
прашок или таблета), така да конверзијата на NO по таков начин е контролирана преку негова дифузија низ создадениот слој на продукт, па во крајна инстанца временската крива на конверзија одговара на законот на $\tau^{0.5}$

$$i_{\text{општо}} = i_r \tau^{0.5} \quad (\text{по градба на слој од продукти}) \quad (6)$$

Се додека реакцијата на NO со Na_2O не се одвива под влијание на создадениот слој на продукт, за општата брзина на реакцијата ќе важи простото сумирање на прирастите на масата на цврстиот примерок дефинирани под 1) и 2), т.е.

$$i_{\text{општо}} = i_{\text{ад}} + i_r = A \exp(-B \cdot \tau) + C \cdot k_r \quad (7)$$

при што A, B и C се константи кои треба да се определат врз основа на експерименталните мерења.



Сл. 7 Нумеричка обработка на експерименталните податоци на временската промена на брзината на адсорпција при 100 °C и различни парцијални притисоци на NO

Fig. 7 Ergebnisse der numerischen Auswertung zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der desorptionsgeschwindigkeit bei 100 °C und verschiedenen NO-Partialdrucken

Врз основа на вака претпоставениот механизам извршена е нумеричка обработка на експерименталните податоци (за илустрација еден дел е претставен на Сл. 7) и по таков начин е добиена временската крива на конверзија на NO врз Na_2O

$$\frac{1}{m_0} \frac{d(\Delta m)}{dt} = \frac{\alpha_1 p_{\text{NO}}}{1 + \beta_1 p_{\text{NO}}} 10^{-\gamma\tau} + \frac{\alpha_2 p_{\text{NO}}}{1 + \beta_2 p_{\text{NO}}} \quad (8)$$

Константите α_i , β_i и γ се определени врз основа на експерименталните

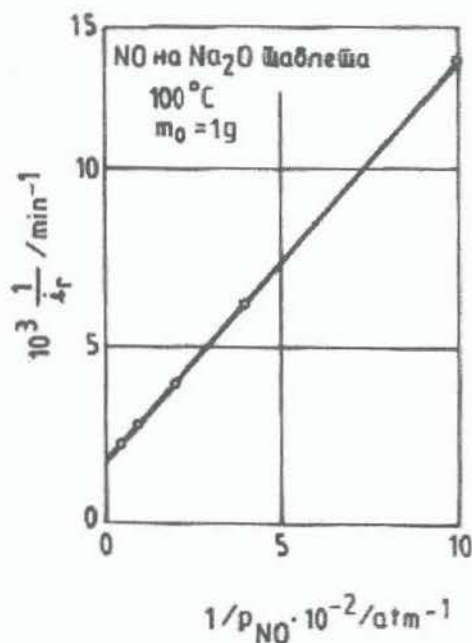
истражувања помеѓу 21 и 200 °C и истите се претставени во Таб. 1.

Таб. 1 Вредности на коефициентите во равенката (8)

Tab. 1 Die Werte der Koeffizienten in Gleichung (8)

T [°C]	α_i	β_i	γ	α_2	β_2
21	153.8	189.5	0.0197	45.05	261.7
50	65.8	168.0	0.0234	51.02	124.1
100	18.3	132.3	0.0271	80.0	136.8
150	0.0	0.0	0.0	158.2	9.5
200	0.0	0.0	0.0	229.4	10.3

За температури над 100 °C првиот израз од горната равенка е еднаков на нула, т.е. уделот на адсорпцијата во општата конверзија е занемарливо мал. Вториот израз, кој ја општува брзината на хемиската реакција i_r , при графичкото претставување на реципрочните вредности $1/i_r$ спроти $1/p_{\text{NO}}$ согласно Langmuir-Hinshelwood-овиот концепт, дава линеарна зависност, како што се гледа од графикот на Сл. 8.



Сл. 8 Проверка на Langmuir-Hinshelwood-овиот концепт за делот на NO кој хемиски реагира со Na_2O при 100 °C

Fig. 8 Ueberprüfung des Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes fuer den durch die chemische Reaction bewirkten Anteil der Umsetzung von NO an Na_2O bei 100 °C.

ЛИТЕРАТУРА

- Addison, C. & Lewis, J. (1953). Reactions of Sodium Carbonate and Sodium Hydroxide with Dinitrogen Tetroxide. J. Chem. Soc. Pt. II, 1319-1320.
- Bangham, D., Burt, F., (1924). Proc. Roy. Soc., A 105, 481.
- Barm, J. & Knacke, O. (1978) Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin.
- Barnes, E. (1931). The Action of Nitric Oxide on Alkaline Hydroxides. J. Chem. Soc., 2605-2620.
- Besson, J. & Azzopardi, M. (1962), La reaction du bioxyde d azote sur le sodium. Compt. Rend., (254), 11, 2588-2590.
- Cases-Casanova, J. (1959) Decomposition thermique du nitrate de sodium. I. et II. BuU. Soc. Chim. Fr., 429-434, 435-440.
- Elovich, S., Harahorin, F. (1937). Problemi kinetiki i kataliza. III. Adsorpcija gasov i parov, L., ONTI, 224.
- Emich, H. (1892). Monatsheft Chem., (13), 1892.
- Gehlen, H. (1939). Ber. Dtsch. Chem. Ges., (72), 760.
- Holt, W. and Sims, W. (1894). J. Chem. Soc., London, (65), 441.
- Nachbaur, E. (1962) Zur Reaction von metallischem Natrium mit Stickoxid-Gas. Monatsheft Chem., (93), (1), 129-134.
- Nikolovski, K. (1978). Jedan primer primene nelinerne metode najmanjih kvadrata. Hem. md., (32), 3, 170-174.
- Roginskij, S. & Zeidovich, J. (1934). Acta Phys. Chim., URSS, (1) 554.
- Roginskij, S. (1937). Problemi kinetiki i kataliza. III. Adsorpcija gasov i parov, L., ONTI, 356.
- Zinti, E., Baumbach, H. (1931). Z. Anorg. Chem., (198), 88.

ENTSTEHUNG, UMSETZUNG UND WIRKUNG VON STICKOXIDEN. I TEIL.

Filimena POPOSKA & Kostadin NIKOLOVSKI

Faculty for Technology and Metallurgy, Skopje

SUMMARY

Zur Untersuchung der Kinetik der Reaktionen von NO an Na_2O wurden gravimetrische Versuche durchgefuehrt. Dabei wurden ueber die Oxidproben (Tabletten oder Pulver) NO-Ar-Mischungen geleitet. Zur Messung der dabei auftretenden Massenzunahmen diente eine magnetische Schwebewaage. Bei den Versuchen wurden variiert: NO-Partialdruck im stromenden NO-Ar-Gasgemisch von 1 atm Totaldruck und Versuchstemperatur.

Die Reaktion von NO an Na_2O laesst sich durch Aufteilung des Gesamtvorgangs in Adsorption und chemische Reaktion quantitativ beschreiben. Die Auswertung der Versuchsergebnisse nach einem kinetischen Ansatz fuehrt bei Anwendung geeigneter Linearisierungsverfahren zu der Feststellung, dass NO bei Temperaturen unterhalb 100°C an Na_2O hauptsaechlich adsorbiert wird. Mit zunehmender Temperatur gewinnt die chemische Reaktion an Bedeutung, deren Geschwindigkeit einer monomolekularen Adsorption an besonderen Aktivplaetzen proportional ist.