

УДК 541.123+66.097.38

Суворин А.В., Захаров И.И., Доценко А.Д.

**ВЛИЯНИЕ НЕСТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЙ
НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ ВЕРОЯТНОСТЬ СОВМЕЩЕННОГО
ХЕМОСОРБЦИОННО-ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА**

*Северодонецкий технологический институт
Восточноукраинского национального университета им. В. Даля
Филиал института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко*

Совмещенный процесс хемосорбции оксидов азота из отходящих нитрозных газов и извлечения металлов из отработанных катализаторов позволяет содержать в промышленном обороте до 80–90 % нитратной составляющей катализаторного сырья и до ≈ 70 % металлов отработанных катализаторов [1]. В работах [2, 3] термодинамическими расчетами было показано, что в стандартных условиях хемосорбция может протекать практически необратимо. Особенностью же хемосорбционно-экстракционного процесса, положенного в основу совместной утилизации отходящих нитрозных газов и отработанных катализаторов, заключается в значительном отклонении условий его осуществления от стандартных условий. Это относится, прежде всего, к концентрации оксидов азота, их соотношению с кислородом, наличию инертного, для описываемых условий, газа (например, азота) и существенному отклонению от единицы активности нитратов металлов и воды в растворе. Объемная доля оксидов азота в промышленных отходящих газах [4] катализаторных производств, в большинстве случаев, находится в пределах 0,01–3 %. Содержание кислорода и азота по отношению к ним в десятки и сотни раз больше. Активность нитрата металла в растворе является переменной величиной, находящейся в пределах от десятых долей до нескольких единиц [5, 6]. Это обусловлено переменной величиной концентрации нитрата металла, присутствием в растворе других электролитов, например HNO_3 . Кроме того, существенно отклоняться от стандартных может не только температура, но и давление. Поэтому важной является оценка влияния нестандартных условий на термодинамическую движущую силу хемосорбционного процесса и величину равновесной концентрации оксидов азота.

С этой целью по методикам расчетов, предложенных, например, в [6] произведена качественная оценка вероятности протекания процесса по величине изобарно-изотермического потенциала ΔG_T^0 и $\Delta G_{T,P,a}$ и константе равновесия K^0 и $K_{T,a}$, а также количественная оценка по величине равновесной степени превращения X_p и равновесной концентрации хемосорбирующегося газа C_p . Исходя из результатов, представленных в работе [2], в качестве основных реакций исследуемого процесса выбраны следующие:

	$-\Delta G_{298}^0$ (кДж/моль)	
$\text{NO} + 0,75\text{O}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3$	49,01	(1)
$\text{NO}_2 + 0,33\text{H}_2\text{O} = 0,66\text{HNO}_3 + 0,33\text{NO}$	18,58	(2)
$0,5\text{NiO} + \text{NO}_2 + 0,25\text{O}_2 = 0,5\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	80,68	(3)
$0,5\text{NiO} + \text{NO} + 0,75\text{O}_2 = 0,5\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	116,09	(4)

Значения изобарно-изотермического потенциала $\Delta G_{T,P,a}$ при нестандартных T , P и a вычисляли по формуле [6]:

$$\Delta G_{TPa} = \Delta G_T^0 + RT \ln K_f + RT \ln K_a, \quad (1)$$

где ΔG_T^0 – изобарно-изотермический потенциал при нестандартной температуре, вычисляемый по уравнению Темкина-Шварцмана; $RT \ln K_f$ – поправка, учитывающая фактическое давление, наличие инерта, нестехиометрическое соотношение реагентов и отклонение свойств реальных газов от идеальных. Величину K_f рассчитывали по формуле:

$$K_f = \frac{\prod_{k\hat{e}} N_{\hat{e}}^{n_{k\hat{e}}} \cdot \prod_{\hat{e}} \gamma_{\hat{e}}^{n_{\hat{e}}}}{\prod_{i} N_i^{n_i} \cdot \prod_{i} \gamma_i^{n_i}} \cdot \left[\frac{P}{\sum N} \right]^{\Delta n}, \quad (2)$$

где $N_{\hat{e}}^{n_{k\hat{e}}}$ и $N_i^{n_i}$ – число моль конечных и начальных веществ; $\gamma_{\hat{e}}^{n_{\hat{e}}}$ и $\gamma_i^{n_i}$ – коэффициенты активности газов тех же веществ; P – давление; $\sum N$ – сумма фактических чисел моль газообразных веществ, в том числе инертных; n_k и n_n – стехиометрические коэффициенты конечных и начальных газообразных веществ; Δn – разность сумм стехиометрических коэффициентов конечных и исходных газообразных веществ; $RT \ln K_a$ – поправка, учитывающая фактические активности электролитов в водных растворах. Величина K_a вычисляется по формуле:

$$K_a = \frac{\prod_k a_k^{n_k}}{\prod_n a_n^{n_n}}, \quad (3)$$

где $a_{\hat{e}}^{n_{\hat{e}}}$ и $a_i^{n_i}$ – активности электролитов соответственно конечных и исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Активности, в том числе и для смешанных электролитов, с одноименным ионом вычислены по методу А.Б. Здановского [6]. Константы равновесия K_p и равновесные степени X_p превращения в газовой фазе находили из уравнений:

$$\ln K_p = \frac{\Delta G_T + RT \ln K_a}{RT}; \quad (4)$$

$$K_p = \frac{\prod_{\hat{e}} (K_{\min} - n_{\hat{e}} \cdot X_p)^{n_k}}{\prod_i (N_i - K_{\min} - n_i \cdot X_p)^{n_n}} \cdot \left[\frac{P}{\sum N_i + \Delta n X_p} \right]^{\Delta n}, \quad (5)$$

где $K_{\min} = \min \left(\frac{N_i}{n_i} \right)$

Вычисленное значение X_p использовали для определения равновесного состава по формулам соответственно для начальных Y_n и конечных Y_k веществ:

$$Y_f = N_{\varepsilon} - K_{\min} n_{\varepsilon} X_p \text{ и } Y_{\varepsilon} = K_{\min} n_{\varepsilon} X_p. \quad (6)$$

Расчет, проведенный по описанной выше методике на примере химических реакций 1-4, показал, что увеличение температуры выше стандартной вплоть до температуры кипения жидкой фазы суспензии значительно уменьшает термодинамическую движущую силу хемосорбции NO с образованием $Ni(NO_3)_2$ по реакции 4 (рис. 1). Это существенно уменьшает константу равновесия, однако ее величина остается очень высокой. Например, при исходных $C_{NO}=0,1\%$ об. и $C_{Ni(NO_3)_2}=1$ моль/кг и $P=0,1$ МПа, величина K_f уменьшается с 47,4 до 26,2. При таких величинах реакция остается практически необратимой и равновесная доля NO находится в пределах $4,6 \cdot 10^{-14} \div 4,2 \cdot 10^{-13} \%$ об. Подобная ситуация имеет место в случае реакции 1 хемосорбции NO и O_2 водой с образованием азотной кислоты.

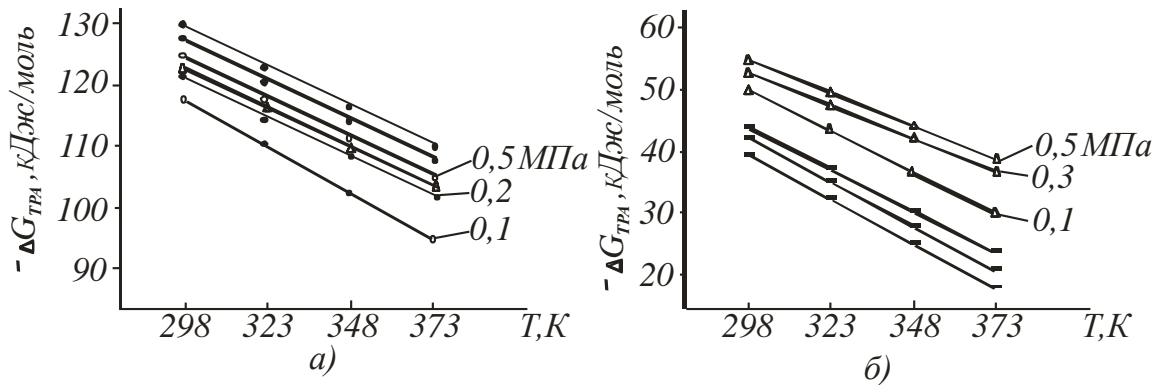


Рисунок 1 – Зависимость $\Delta G_{T,P,a}$ реакций 4 (а) и 1 (б) от давления, температуры и концентрации (моль/кг) продукта в растворе
 ● – 0,01 $Ni(NO_3)_2$; ○ – 1,0 $Ni(NO_3)_2$;
 Δ – 2,5 $Ni(NO_3)_2 + 0,01 HNO_3$; × – $Ni(NO_3)_2 + 1,0 HNO_3$

Влияние давления и начальной концентрации NO на величину поправки $RT \ln K_f$, рассчитанной по формуле (2) представлено на рис. 2. Повышение давления от 0,1 до 0,3 и 0,5 МПа (P_1 , P_3 и P_5) приводит к изменению $\Delta G_{T,P}$ за счет поправки $RT \ln K_f$ на -6,97 кДж/моль, что составляет 15 % и, хотя при этом константа равновесия увеличивается на несколько порядков, величина равновесной концентрации NO почти не меняется, поскольку она и без того ничтожно мала.

Увеличение концентрации нитрата никеля, образующегося по реакции 4, даже до значений 1 моль/кг и выше, вызывает изменение поправки $RT \ln K_a$, рассчитанной по формуле (3), всего на 5–6 кДж/моль, что практически не сказывается на равновесной концентрации NO, которая составляет $5,9 \cdot 10^{-14} \%$ об. (рис. 3 и 4).

Достаточно весомый вклад в снижение численного значения изобарно-изотермического потенциала (≈ 11 кДж/моль) вносит добавка в электролит азотной кислоты (рис. 4) до концентраций на уровне 1 моль/кг.

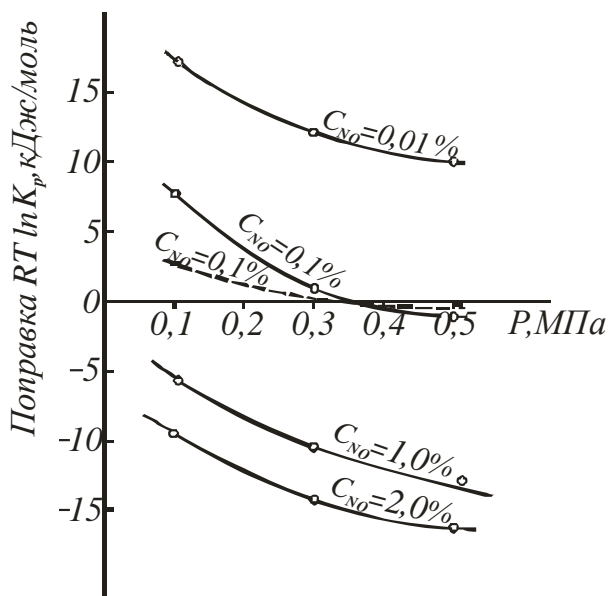


Рисунок 2 – Зависимость поправки $RT \ln K_f$ для реакций 4 (—) и 1 (---) от давления и начальной концентрации NO (% об.) при $T=298$ К и $C_{Ni(NO_3)_2}=2,5$ моль/кг

Численные значения рассмотренных поправок на нестандартные условия хоть и незначительны, но не корректно было бы считать, что они вообще не существенны для хемосорбционно-экстракционного процесса. Их роль становится важной, если ΔG_T^0 химической реакции имеет величину того же порядка, что и поправка. Например, такой случай может иметь место, когда реакционно-способная часть твердой фазы суспензии исчерпана, и оксиды азота реагируют с водой по реакции 2 с образованием азотной кислоты. ΔG_{298}^0 для этой реакции составляет $-18,58$ кДж/моль. При исходной концентрации NO_2 на уровне $0,1\%$, концентрации HNO_3 $0,01$ моль/кг и прочих условиях – стандартных, энергия Гиббса составляет $-1,12$ кДж/моль (рис. 5). Повышение давления до $0,5$ МПа изменяет ее до $-3,8$ кДж/моль, а увеличение концентрации азотной кислоты с $0,01$ до $1,0$ моль/кг увеличивает до $6,2$ кДж/моль и превращает реакцию в самопроизвольно неосуществимую [9]. Из сопоставления приведенных данных следует, что в подобных случаях поправки $RT \ln K_a$ и $RT \ln K_f$ имеют решающее значение не только в отношении полноты превращения оксидов азота, но и в направлении процесса. Это явление важно учитывать при разработке технологических схем обезвреживания отходящих нитрозных газов в том случае, когда, например, в совмещенном процессе предусматривается одновременно высокая степень превращения твердой и газообразной фаз.

Приведенная на рис. 5 зависимость также показывает, что в присутствии нитрата никеля в электролите на уровне 1 моль/кг реакция 2 возможна лишь при C_{HNO_3} не выше $0,01$ моль/кг (соответствует $pH > 2$). Для реакции 3 эти условия не являются ограничением, поскольку изобарно-изотермический потенциал меняется на $11,8$ кДж/моль.

Достаточно большие отрицательные значения $\Delta G_{T,p,a} = -(44,1-61,7)$ кДж/моль сохраняются в этих условиях и у реакции 1 образования азотной кислоты с участием монооксида азота и кислорода. Разбавление NO воздухом от 1 до $0,01$ % об. изменяет

$\Delta G_{T,P}$ реакции 4 на 15–20 % (рис. 6), но его значение остается на уровне, обеспечивающем практически полное превращение NO.

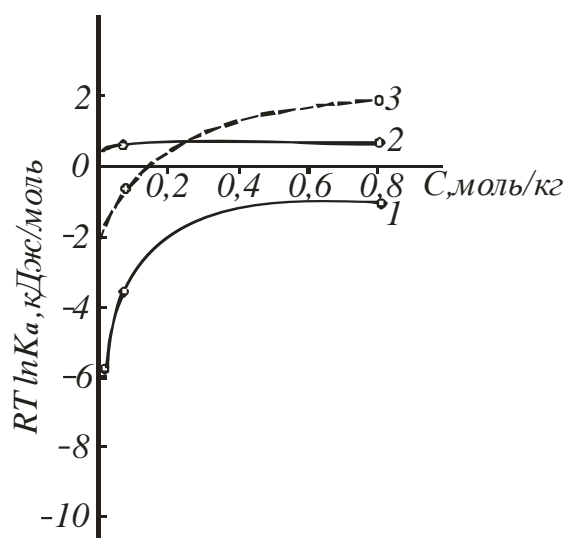


Рисунок 3 – Зависимость поправки $RT \ln K_a$ для реакций 4 (—) и 1. (---) от состава электролита
 1 – $C_{Ni(NO_3)_2}$; 2 – $1M Ni(NO_3)_2 + C_{NH_4NO_3}$; 3 – $1M Ni(NO_3)_2 + C_{HNO_3}$

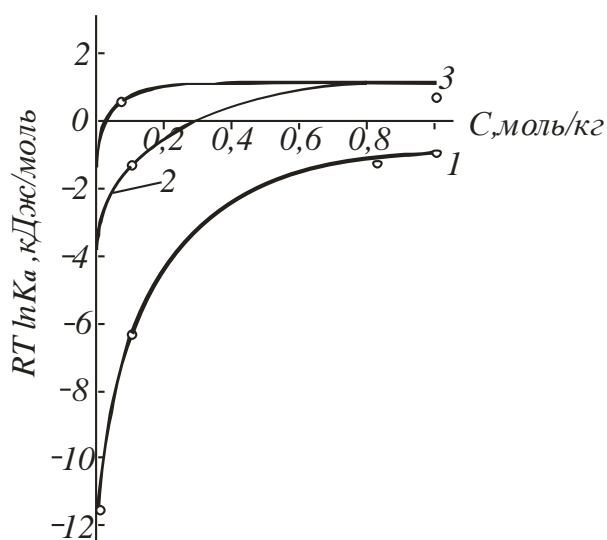


Рисунок 4 – Зависимость поправки $RT \ln K_a$ для реакции 4 от состава электролита
 1 – C_{HNO_3} ; 2 – $1M C_{Ni(NO_3)_2} + C_{HNO_3}$; 3 – $2,5M C_{Ni(NO_3)_2} + C_{HNO_3}$

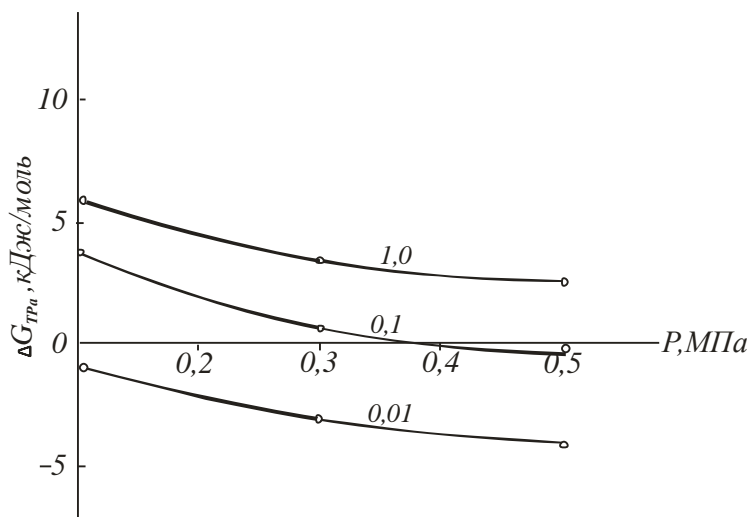


Рисунок 5 – Зависимость $\Delta G_{T,P,a}$ реакции 2 от давления и концентрации HNO_3 при $C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = 1$ моль/кг, $C_{\text{NO}_2} = 0,1$ % об., $T = 298$ К

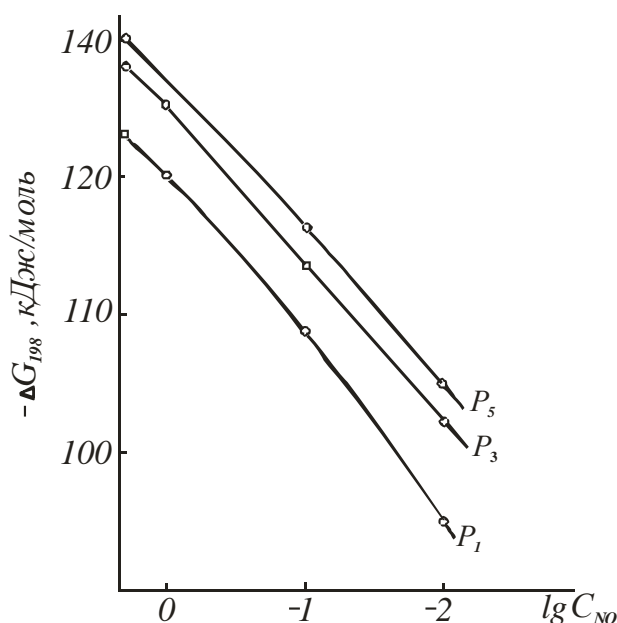


Рисунок 6 – Влияние C_{NO} в воздушной исходной смеси на $\Delta G_{T,P}$ реакции 4
 P_1, P_3, P_5 – давление соответственно 0,1, 0,3 и 0,5 МПа; $C_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = 2,5$ моль/кг

Таким образом, повышение температуры и концентрации нитрата металла в растворе, а также снижение начальной концентрации оксидов азота в газовой фазе в пределах, которые могут быть реально созданы в промышленных условиях не оказывают влияния на снижение теоретической степени превращения исходных веществ до тех пор, пока в системе существуют адсорбционно- и реакционно-способная часть твердой фазы. В исследуемой системе [2], а также в аналогичных, например, при наличии твердой фазы, представленной Al_2O_3 [7] или CoO [8], отсутствуют условия для накопления больших количеств азотной кислоты и, наоборот, создаются благоприятные условия для накопления нитратов металлов в растворе за счет улавливания оксидов азота в достаточно широком интервале варьируемых параметров. Полученные зависимости мо-

гут быть использованы при оптимизации режима работы совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса.

Литература

1. Суворин А.В., Суворин В.А. Промышленный круговорот катализаторов. // Вісник Східноукраїнського державного університету. – 2000. – №4(26), ч1. – С. 209–214.
2. Суворин А.В. Ресурсосберегающая технология никель-хромового катализатора гидрирования. Диссертация канд. техн. наук 05.17.01: Харьков, 1997. – 191с.
3. Суворина М.В., Киричук И.Е., Суворин А.В. Термодинамика химического взаимодействия в системе $\text{PdO-NO}_2\text{-HNO}_3\text{-Pd(NO}_3)_2$. // Вісник Східноукраїнського державного університету. – 2000. – №4(26), ч1. – С. 209–214.
4. Мухленов И.П., Дробкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов / изд. 3-е, перераб. Л.:Химия, 1989 г., 272 с.
5. Наумов Г.Б., Рыженко В.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Химия, 1971 – 405 с.
6. Рябин В.Л., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. – М.: Химия, 1977 – 370 с.
7. Корчуганова Е.Н., Суворин В.А. Равновесная и фактическая концентрация NO_2 в системе $\text{Al(OH)}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{Al(NO}_3)_3 - \text{HNO}_3 - \text{NO}_2$ // Плазмотехнология: Сб. науч. трудов. – Запорожье: ЗГТУ – 1993. С. 30–35.
8. Суворин А.В, Савенков А.С., Доценко А.Д., Трубникова Л.В. Совмещенный процесс хемосорбции NO_x и экстракции кобальта как пример методологического принципа экологизации катализаторных производств. // Вісник національного технічного університету "ХПІ" №15, 2004. – С. 95–100.
9. Леонтьев А.В., Фомичев О.А., Проскурин М.В., Зефирова Н.С. Современная химия оксида азота (I). // Успехи химии, №70 (2), 2001. – С. 107–121.

УДК 541.123+66.097.38

Суворін О.В., Захаров І.І., Доценко А.Д.

ВПЛИВ НЕСТАНДАРТНИХ УМОВ НА ТЕРМОДИНАМІЧНУ ВІРОГІДНІСТЬ СУМІЩЕНОГО ХЕМОСОРБЦІЙНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО ПРОЦЕСУ

Представлені результати розрахунків впливу нестандартних умов на термодинамічну вірогідність хімічних перетворень в системі $\text{NiO-NO}_x\text{-H}_2\text{O-HNO}_3\text{-Ni(NO}_3)_2$. Показано, що в достатньо широкому інтервалі варіювання T, P , концентрацій компонентів рідкої і газової фаз, в системі відсутні умови для накопичення великих кількостей азотної кислоти, і створюються сприятливі умови для уловлювання оксидів азоту і вилучення металів в розчин з відпрацьованих катализаторів.