

Суворин А.В.

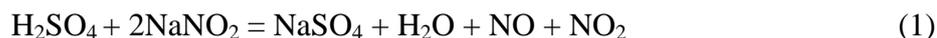
**ЭКСТРАКЦИЯ НИКЕЛЯ И КАЛЬЦИЯ ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ  
ОКСИДОВ АЗОТА МОДЕЛЬНЫМИ ВОДНЫМИ СУСПЕНЗИЯМИ Ni-NiO-CaO***Технологический институт Восточноукраинского национального университета  
им. В. Даля, (г. Северодонецк)*

Водный раствор нитрата никеля является одним из основных видов традиционного катализаторного сырья. Процесс хемосорбции  $NO$  и  $NO_2$  низких концентраций, которые являются отходом многих, в том числе катализаторных производств, водной суспензией отработанных алюмоникелевых катализаторов и экстракции из них нитрата никеля, положен в основу ресурсосберегающей технологии совместной утилизации отработанных катализаторов и отходящих нитрозных газов [1].

Особенностью некоторых катализаторов первичного и вторичного риформинга природного метана является наличие продуктов химического превращения алюмокальциевого цемента, в том числе оксида кальция [2, 3], образовавшихся в процессе эксплуатации катализатора. Например, катализатор 54-4 (ICI) содержит как носитель алюминат кальция; катализатор C14-2RR, G-90B (Sud Chemie) содержит  $\approx 0,1$  % массовый CaO; катализатор ГИАП-16 (Россия) содержит  $\approx 10$  % масс. CaO).

Целью данной работы является выявление особенностей хемосорбции  $NO_x$  и экстракции  $Ni^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в суспензиях металлического никеля, оксида никеля и оксида кальция.

Исследования проводили на установке, изображенной на рис. 1. Оксиды азота  $NO$  и  $NO_2$  получали периодически приливая в емкость 1 концентрированную серную кислоту из емкости 2 и непрерывно электромеханическим дозатором 3 – насыщенный раствор  $NaNO_2$  из емкости 4. Образовавшиеся по реакции:



оксиды азота смешивались с подсасываемым в эту же емкость воздухом, поступали в доокислительную емкость 5, а затем, пройдя осушитель 6 и про точную пробоотборную колбу 7, поступали в хемосорбер-экстрактор 8, в который предварительно загружена исследуемая суспензия. Аппарат снабжен самовсасывающей полый вращающейся мешалкой. Вал мешалки размещен коаксиально с гидрозатвором, препятствующим смешению входящего в суспензию и выходящего из нее газовых потоков. Статор, размещенный в области лопастей мешалки, препятствовал закручиванию суспензии, интенсифицировал диспергирование и перемешивание с суспензией пузырьков газа, выходящего из полых лопастей мешалки. Из хемосорбера-экстрактора газ последовательно поступал в каплеотбойник 9, осушитель 10, пробоотборную колбу 11, санитарные колонки 12 с раствором  $H_2O_2$  и выбрасывались в атмосферу. Транспортирование газа через установку осуществлялось вакуумным насосом, снабженным регулирующим расход воздуха байпасом. Расход газовой фазы контролировался реометром 13.

Объемную долю  $NO_x$  определяли [4] путем отбора газа в тарированные колбы, с последующей хемосорбцией предварительно нейтрализованным 3%-ным раствором  $H_2O_2$  и оттитровкой раствором едкого натра. Периодически отбираемые из хемосорбе-

ра-екстрактора пробы раствора анализировались на содержание  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$  по методикам, предусмотренным в ТУ У 6-04687873.035-97. Содержание  $NH_4NO_3$  определяли способом отгонки аммиака и титрованием избытка кислоты в хемосорбенте аммиака [5].

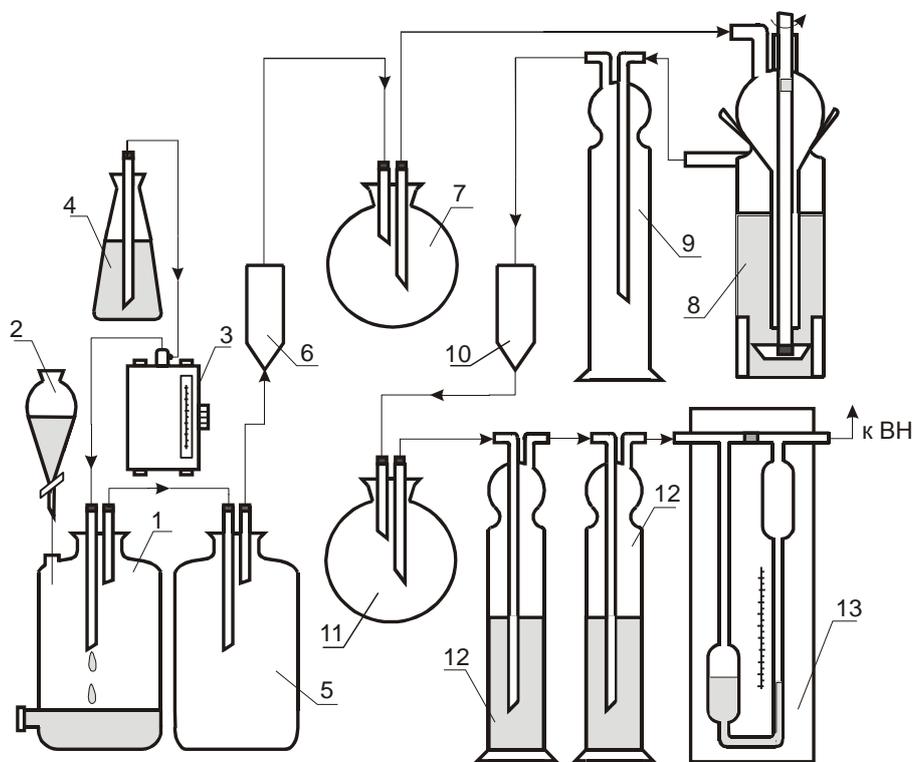


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

Состав модельных суспензий, представляющих собой искусственные механические смеси веществ, приведен в таблице 1. Для приготовления суспензий использовали деминерализованную воду с электропроводностью  $\approx 3$  mSm/sm, порошкообразные оксид никеля по ТУ-6-09-4125-80, CaO по ГОСТ 8677-76 и металлический никель марки ПНК-ОТЗ по ГОСТ 9722-79 со средними размерами частиц на уровне 5 мкм. Массовое соотношение между компонентами твердой фазы суспензии близко к массовому соотношению этих компонентов в свежем катализаторе ГИАП-16. CaO, а не другие соединения кальция, в частности  $CaCO_3$ , обнаруженные в катализаторе [2,3], выбрали в связи с тем, что суспензии отработанного, например, трехкомпонентного катализатора ГИАП-16 имеют значение pH в пределах 11,5÷12,3, т.е. такое же, как водная суспензия CaO (суспензия  $CaCO_3$  имеет значение 10,7 [5]).

Таблица 1 – Состав модельных суспензий

№, п/п	Компонент, г			
	H <sub>2</sub> O	Ni	CaO	NiO
1	160,0	11,4	-	-
2	160,0	-	5,4	-
3	160,0	-	-	14,6
4	160,0	11,4	5,4	-
5	160,0	-	5,4	14,6

На рис. 2 представлені результати вимірювань рН і визначень концентрацій  $Ni^{2+}$  і  $CaO$  в течение 8 годин проведення хемосорбції-екстракції в умовах об'ємної вихідної концентрації оксидів азота 0,9 % об. і ступені їх окисленості на рівні 70 %. Об'ємний витрат газу становив, в середньому, 0,2 м<sup>3</sup>/ч, температура - 293 К. З графіків, відповідним кривим 1 і 2, слідуеть, що розчинення металічного нікеля починається практично з моменту подачі в суспензію оксидів азота, т.е. при рН≈6, являючись нижнім межею рН, починаючи з якого в відповідності з діаграмою Пурбе [6] можливо утворення осаду  $Ni(OH)_2$ . Можливість утворення  $Ni(NO_3)_2$  при настільки низькій кислотності ( $\frac{10^{-6} \text{ моль}}{1000 \text{ г } H_2O}$ ) ставить під сумнів

механізм його утворення, традиційно включаючий попереднє утворення  $HNO_3$  в розчині і наступне взаємодія  $HNO_3$  з металічним нікелем. Більш бажаним вважається механізм безпосереднього взаємодія  $NO_x$  і кисню з металічним нікелем:



З термодинамічної точки зору ймовірність цих реакцій з отриманням твердого  $Ni(NO_3)_2$  дуже висока. Енергія Гіббса при стандартних умовах становить відповідно -420 і -492 кДж/моль  $Ni(NO_3)_2$  [7]. Для розчину  $Ni(NO_3)_2$  активністю рівної 1, отриманого за тими ж реакціями, енергія Гіббса становить відповідно -232 і -313 кДж/моль. Поправка на нестехіометричне співвідношення реагуючих речовин і невелику об'ємну частку  $NO_x$  (1% об.) за рахунок присутності в газу інерту -  $N_2$ , як це випливає з даних [8], не перевищує 20 кДж/моль, т.е. і в цих умовах реакції 2 і 3, з утворенням  $Ni(NO_3)_2$  в розчині, теоретично необоротні.

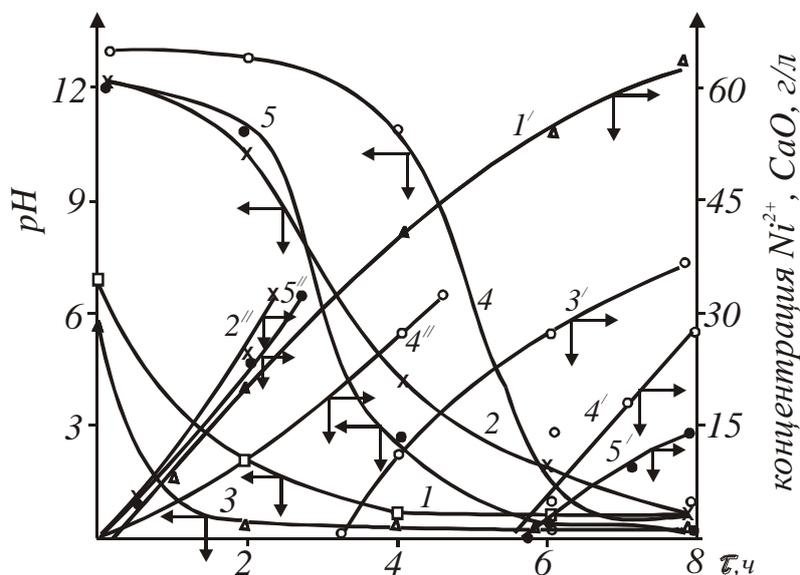


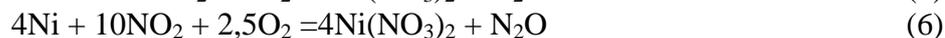
Рисунок 2 – Динаміка зміни рН і концентрації нітратів Ni і Ca в розчині при обробці суспензій оксидами азота: 1÷5 – рН; 1', 3', 4', 5' – концентрація  $Ni^{2+}$ ; 2'', 4'', 5'' – концентрація  $Ca^{2+}$ , в суспензіях, відповідних номерам 1÷5 таблиці 1

Однако, параллельно с рассмотренными реакциями, как показывает ход кривой 1, имеет место образование и накопление  $\text{HNO}_3$  в суспензии до  $\text{pH} = 1$ . В условиях такой кислотности никель растворяется по реакции [9]:

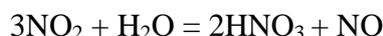


достигая концентрации 65 г/л за 8 часов хемосорбции-экстракции.

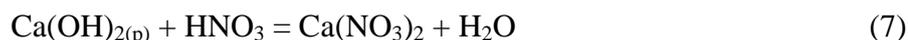
Динамика изменения концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и мольного соотношения  $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$ , представленная на рис. 3 показывает, что в суспензии №1 концентрация  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  монотонно возрастает от 0 до 20,8 г/л по мере возрастания концентрации нитрата никеля в растворе (рис. 2). Мольное соотношение  $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+} = (0,261 \div 0,244)$ , отвечающее реакции (4), сохраняется в течение  $\approx 5,5$  часов проведения процесса (т.е. до  $\text{pH} \approx 1$ ) и снижается в дальнейшем до 0,231. Это подтверждает результаты, полученные в работе [7] о том, что при  $\text{pH} = 1 \div 2$  металлический никель растворяется в азотной кислоте по реакции (4). При  $\text{pH} < 1$  увеличивается доля реакций, сопровождающихся образованием газообразных  $\text{N}_2$  или  $\text{N}_2\text{O}$ , например:



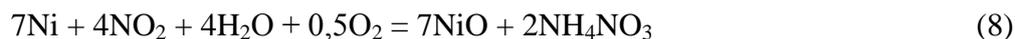
В присутствии  $\text{CaO}$  (суспензия №4) никель начал растворяться только после снижения  $\text{pH}$  от исходного 12,1 до  $\approx 3$ . Растворению никеля предшествовало образование нитрата кальция (кривая 4), Механизм процесса хемосорбции  $\text{NO}_2$  растворами сильных оснований, как показано в работе [9], включает стадию образования  $\text{HNO}_3$ :



и последующую быструю реакцию нейтрализации:



Такой механизм процесса можно распространить без оговорок на хемосорбцию-экстракцию в суспензии №2, содержащей только  $\text{CaO}$ , точнее  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  после взаимодействия с водой. Что касается суспензии №4, то совместное присутствие в ней металлического никеля и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  приводит к существенно более медленному уменьшению  $\text{pH}$  во времени при прочих равных условиях. Это явление можно объяснить, допустив, что в щелочной среде, обусловленной наличием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , оксиды азота расходуются на образование нерастворимого соединения никеля, например его оксида или гидроксида, а также нитрата аммония:



Последние две реакции требуют затрат части поступающих оксидов азота, но не приводят к нейтрализации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . В пользу возможности осуществления реакций (8) и (9) свидетельствует тот факт, что в суспензии №4 (рис. 3)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  образуется в количестве 0,6 г/л уже через 2 часа проведения процесса хемосорбции-экстракции, тогда как  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  появляется в растворе только через  $\approx 5,5$  часов по достижении  $\text{pH} \approx 4$  и ниже,

в том числе из ранее образовавшегося оксида или гидроксида никеля. Параллельно с этим  $\text{NO}_x$  участвует и в нейтрализации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , но уже с меньшей скоростью, чем в суспензиях №2 и №5.

Суспензия №3 оксида никеля химически наименее активна. Заметное содержание  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в ней обнаруживается только по достижении  $\text{pH} \approx 1$ . Для нее характерно быстрое накопление кислоты. Это свидетельствует о том, что  $\text{NiO}$  наиболее инертный компонент как по отношению к  $\text{NO}_x$ , так и по отношению к  $\text{HNO}_3$ .

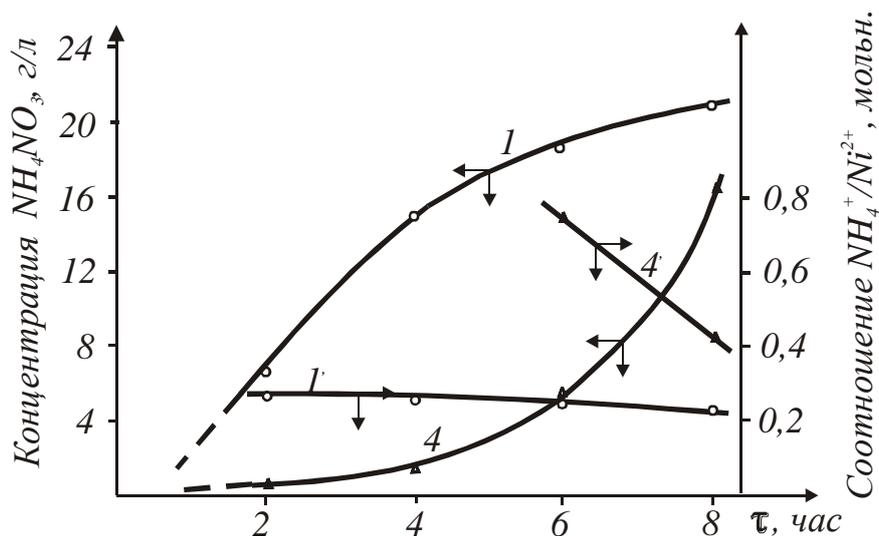


Рисунок 3 – Динамика изменения концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и мольного соотношения  $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$  в суспензиях №1 и №4

В суспензиях №5 и №2 скорости растворения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и скорости снижения  $\text{pH}$  на протяжении 2,5÷3 часов (пока не прореагирует полностью  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) близки. В дальнейшем скорость снижения  $\text{pH}$  в суспензии №5 становится близкой к скорости снижения  $\text{pH}$  в суспензии №3. В суспензиях №3 и №5 оксид никеля начинает растворяться по достижении  $\text{pH} \approx 1$  и с близкими скоростями (оценены по наклону кривых 3' и 5' на рис. 2). Это свидетельствует об одинаковых механизмах растворения оксидных фаз, как в смеси, так и индивидуальных.

Быстрое накопление  $\text{HNO}_3$  в суспензии 3 приводит соответственно к быстрому и значительному уменьшению степени превращения (в данном случае – хемосорбции)  $\text{NO}_x$ . Об этом свидетельствует кривая 3 на рис. 4.

В суспензии гидроксида кальция степень хемосорбции  $\text{NO}_x$  в течение первых двух часов процесса растет, а затем по мере нейтрализации резко уменьшается. При наличии в суспензии металлического никеля степень превращения также вначале растет, но в отличие от предыдущего случая по истечении двух часов в суспензии никеля медленно уменьшается до 65÷69 % (суспензии №1 и №4) к 8 часам проведения процесса. Последнее явление можно объяснить частичным расходом  $\text{NO}_x$  на реакции (8) или (9) и, как следствие, более высоким конечным  $\text{pH}$  суспензий.

Восходящие участки кривых 2, 4 и 5 (рис. 4) могут быть объяснены увеличением коэффициента массопередачи при уменьшении концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по аналогии с таким же эффектом, обнаруженным [10] в случае применения раствора  $\text{NaOH}$  в качестве хемосорбента  $\text{NO}_x$ . В суспензии металлического никеля повышение степени хемосорбции может быть объяснено химическим подтравливанием частичек  $\text{Ni}$  и увеличе-

нием за счет этого площади их поверхности, доступной для реакционной жидкой и газовой фазам. В этой суспензии имеет место образование не только  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , но и газообразных продуктов восстановления.

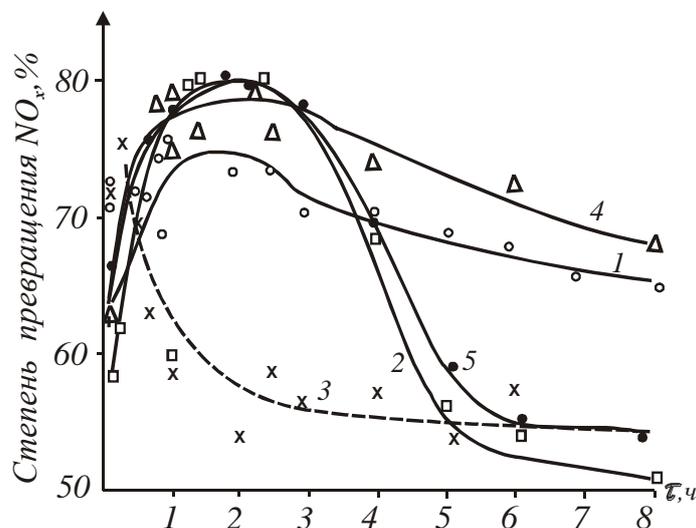


Рисунок 4 – Изменение степени превращения оксидов азота в суспензиях № 1÷5

Из выше изложенного следует, что наличие металлического никеля в суспензии с одной стороны способствует повышению эффективности, как хемосорбции  $\text{NO}_x$ , так и экстракции никеля в раствор, но с другой стороны приводит к частичной потере оксидов азота, связанной с образованием на продукты ее восстановления –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и газов. При совместном присутствии Ni и CaO или NiO и CaO прежде экстрагируется кальций, а затем никель. При этом создаются благоприятные условия для хемосорбции оксидов азота благодаря иному механизму превращения  $\text{NO}_x$  и длительному сохранению высокого pH суспензии. Процесс в суспензии NiO занимает промежуточное положение в отношении эффективности растворения металла и наихудшее в отношении хемосорбции  $\text{NO}_2$ . Полученные данные полезны для объяснения явлений, происходящих в реальных системах, включающих отработанный катализатор, воду и газообразные оксиды азота и для организации промышленного совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса, положенного в основу получения катализаторного сырья из отработанных катализаторов и их реактивации.

#### Литература

1. V.A. Suvorin, Ja.J. Diakonov Study of the process of utilization of the discharged nickel-containing catalysts from a mixed type // International work meeting and symposium on regeneration and utilization of discharged catalysts as feed for the catalysts manufacture. – Vratza: Chimco, –1989. – p. v-1–4.

2. Суворін В.О. Характеристика спрацьованих каталізаторів парової конверсії метану. ГІАП-16 //Хімічна промисловість України, 1998. №4. с. 45–47.

3. Суворин А.В., Савенков А.С. Характеристика отработанных никель-содержащих катализаторов. // Тезисы докладов IV Российской конференции «Проблемы дезактивации катализаторов» г. Омск, 6-9 сентября 2004 г., с. 288–290.
4. Позин М.Е. и др. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1968. –330 с.
5. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ. Крашенинников С.А., Кузнецова А.Г., Салтыкова В.П. и др. М.: «Высшая школа», 1968. –240 с.
6. Справочник химика, Т.3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. М-Л.: «Химия», 1964, 1000 с.
7. Суворин А.В. Ресурсосберегающая технология никель-хромового катализатора гидрирования. Диссертация канд.техн.наук 05.17.01: Харьков, 1997. 191 с.
8. Суворин А.В., Захаров И.И., Доценко А.Д. Влияние нестандартных условий на термодинамическую вероятность совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса. // Интегровані технології та енергозбереження. № 4, 2006 р, с. 19–25.
9. Кузнецов И.Е., Луняка К.В. Кинетика абсорбции окислов азота водными щелочными растворами //Химия и хим.технология.. XVI №7, 1973. с. 1069–1074.
10. Рамм В.М. Абсорбция газов. М.:Химия, 1966., 768 с.

УДК 546.74+661.874

Суворін О.В.

**ЭКСТРАКЦИЯ НИКЕЛЮ И КАЛЬЦИЮ ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ  
ОКСИДОВ НИТРОГЕНУ  
МОДЕЛЬНЫМИ ВОДНЫМИ СУСПЕНЗИЯМИ Ni-NiO-CaO**

Представлені результати експериментальних досліджень процесу взаємодії низькоконцентрованої суміші оксидів нітрогену і повітря з модельними водними суспензіями металевого нікелю, його оксиду і оксиду кальцію. Обґрунтований механізм суміщеного хемосорбційно-екстракційного процесу.