новения пламени в слой L от его температуры T имеет более сложный вид, чем для инертного слоя. При изменении температуры псевдоожиженного слоя от 293 К до 573 К зависимость L от T линейна и аналогична зависимости для инертного материала. При дальнейшем повышении температуры слоя глубина проникновения пламени меньше, чем для инертного материала, и зависимость имеет нелинейный характер.

Видимое улучшение гасящих свойств насадки связано с протеканием на катализаторе реакции окисления. По мере увеличения степени конверсии горючего на катализаторе уменьшается L. Данные по составу исходных газов показывают, что точке расхождения зависимостей отвечает начало реакции окисления горючего на катализаторе. Влияние катализатора на характер проникновения пламени связано с изменением состава смеси в реакторе по мере протекания химической реакции.

Таким образом, при температуре слоя большей, чем температура зажигания катализатора, повышение гасящих свойств каталитически активной насадки происходит главным образом из-за изменения состава смеси. Исходная топливная смесь разбавляется продуктами реакции. Снижается концентрация горючего и окислителя в газовой фазе. Принимая, что окисление на катализаторе описывается уравнением первого порядка по метану и нулевого по кислороду, и обрабатывая экспериментальные данные по распространению пламени в слое инертного и каталитически активного материалов с учетом кинетики окисления метана кислородом на катализаторе, получили зависимость для расчета глубины проникновения пламени в псевдоожиженный слой частиц катализатора диаметром 0,002 м, в которую входят кинетические параметры окисления горючего на катализаторе:

$$L = -0{,}16+0{,}3\, f +6{,}6*10^{-5}T-0{,}12(1- \exp(-K_0\tau \exp(-K_0\, \tau \exp(-E/RT)))) \quad (2)$$

с граничными условиями $0{,}40 < f<0{,}6$; $293К < T<783К$, где f – порозность, T – температура слоя, К; τ – время контакта газа со слоем катализатора, с; R – газовая постоянная, 8,3 Дж/моль·К.

Для подробленного катализатора СТК-1 фракции 1-2 мм, например, K_0=157 $с^{-1}$; E=35000 Дж /моль.

Разработанный способ заключается в использовании в качестве насадки псевдоожиженного слоя каталитически активных частиц. Реализация такого метода возможна в случае выполнения двух условий: перевода реакции окисления из гомогенной в гетерогенно-каталитическую систему (т.е. гашение пламени) и подавление реакции на поверхности катализатора. Для этого объём катализатора должен быть в количестве не меньшем, чем необходимо для 50% степени превращения горючего. Для прекращения реакции окисления на поверхности катализатора в теплообменник, расположенный в объёме слоя, подают воду в количестве, обеспечивающем снижение температуры. Для определения условий защитного действия огнепреградителя в псевдоожиженном слое сначала определяется $f_{кр}$. Рабочая порозность не может быть больше $f_{кр}$. После этого определяется высота псевдоожиженного слоя. Она должна быть не меньше, чем L, высчитанная по уравнению, например, вида (2), или определенная экспериментально. Используя полученные зависимости нетрудно определить основные параметры псевдоожиженного слоя, которые обеспечивают взрывобезопасность транспортирования пылегазовых потоков: порозность и необходимые свойства катализатора. Для этого найденные уравнения решаются относительно f при определенной температуре.

Применение катализатора позволяет получить эффективное гашение пламени в трубопроводах при транспортировании горючих газовых смесей, в том числе и содержащих пыль, без прерывания потока газов, выбросов вредных веществ в атмосферу и остановок оборудования.

Список литературы: 1. *Tyulpinov A., Memedlyaev Z., Glikin M.* Efficiency and explosion safety of oxidation processes in fluidized catalyst bed /The 7-th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industry, Taormina, Italy 4-8 May, 1992. **2.** *Гликин М.А, Савицкая Л.М., Тюльпинов А.Д.* Распространение метановоздушного пламени в псевдоожиженном слое твердого материала //Физика горения и взрыва. 1984. № 5. с. 43 - 45. **3.** *Тюльпинов А.Д., Юнусов М.П., Шубин А.В.* Характер проникновения пламени в псевдоожиженный слой твердых частиц //Химико-фармацевтич. журн. 1991. №2. с. 70 – 72.

Поступила в редколлегию 20.04.06

УДК 546.273

А.В. СУВОРИН, канд. техн. наук,
А.Д. ДОЦЕНКО, СТИ ВНУ им. В. Даля,
М.В. СУВОРИНА, ЗАО «Северодонецкий АЗОТ», Северодонецк,
А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА ХЕМОСОРБЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА И ЭКСТРАКЦИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Проведений термодинамічний аналіз реакцій, які лежать в основі суміщеного процесу хемосорбції оксидів нітрогену викидних газів та екстракції металів з відпрацьованих каталізаторів. Показано, що термодинамічна вірогідність розглянутих типових реакцій

зменшується при збільшенні ступеню окиснення нітрогену. В умовах, близьких до нормальних, термодинамічні обмеження розглянутих реакцій відсутні.

The thermodynamics analysis of reactions, which lie in the basis of the combined process for nitrogen oxides chemisorption of outgoing gases and extraction of metals from the spent catalysts, is conducted. It is shown, that thermodynamics probability of the considered model reactions diminishes at the increase of degree of nitrogen oxides oxidizing. In terms near to normal thermodynamics limitations are absent.

Производство катализаторов связано с использованием одного из основных видов сырья – нитратов металлов. При получении нитратов, например меди или никеля, путем растворения в азотной кислоте соответствующих металлов, в газовую фазу выделяются оксиды азота NO и NO_2 в количестве, эквивалентном разложению ≈ 25 % массы исходной азотной кислоты, необходимой для растворения никеля [1]. Кроме того, производство катализаторов нанесенного типа, например, ГИАП-8, ГИАП-3-6Н и К-905 включает стадию термического разложения нитрата никеля, которым пропитывается носитель на основе α-Al_2O_3. При этом с отходящими газами стадии прокаливания удаляется ≈59% массы нитрата никеля в виде оксидов азота.

Наиболее распространёнными в катализаторных производствах методами обезвреживания отходящих газов, содержащих оксиды азота, являются абсорбционный и каталитический. Первый из них связан с использованием больших количеств растворов Na_2CO_3 или NaOH. Второй – с использованием высоких температур (350 ^oC и более), а также большим расходом товарного аммиака. Образующиеся в первом случае растворы $NaNO_3$ чаще всего утилизируются на сооружениях ФХО или БХО. Образующийся во втором случае азот выбрасывается в атмосферу. Нитратная составляющая катализаторного сырья в обоих случаях обезвреживания удаляется из производственного цикла и полностью теряется. Степень использования катализаторного сырья при производстве, например, катализатора ГИАП-3-6Н с учетом затрат на ликвидацию оксидов азота не превышает 66% [1].

Анализ способов получения традиционного катализаторного сырья и утилизации отработанных катализаторов показывает [1, 2], что совместная утилизация отработанного катализатора и отходящих нитрозных газов с получением растворов нитратов металлов, позволяет до 87% увеличить степень использования сырья и до 1,3 раз снизить себестоимость катализаторов. Контактирование смеси оксидов азота и воздуха с катализатором в присутствии воды приводит к хемосорбции NO_x и экстракции компонентов катализатора с образованием раствора азотнокислых солей металлов. Рассмотрим термодинамические возможности хемосорбции оксидов азота с образованием растворов нитратов из химических веществ, являющихся компонентами катализаторов или применяющихся в процессах производства катализаторов в качестве исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов.

Обобщенные уравнения химического взаимодействия NO, NO_2 и O_2 с металлом, его оксидом, гидроксидом или карбонатом могут быть записаны в

виде соответствующих уравнений:

$$\frac{1}{n}Me+NO_x+\frac{3-x}{2}O_2=\frac{1}{n}Me(NO_3)_n$$

$$\frac{1}{2n}Me_2O_n+NO_x+\frac{5-2x}{4}O_2=\frac{1}{n}Me(NO_3)_n$$

$$\frac{1}{n}Me(OH)_n+NO_x+\frac{5-2x}{4}O_2=\frac{1}{n}Me(NO_3)_n+\frac{1}{2}H_2O$$

$$\frac{1}{2n}Me_2(CO_3)_n+NO_x+\frac{5-2x}{4}O_2=\frac{1}{n}Me(NO_3)_n+\frac{1}{2}CO_2$$

В приведенных формулах n – валентность металла; x – степень окисленности оксидов азота (x =1, 2). Расчет численных значений $\Delta G^{\mathbf{0}}_{\mathbf{298}}$ этих реакций при стандартных условиях проведен по уравнению:

$$\Delta G^0_{298}=\sum_k a_k\Delta G^0_{298k}-\sum_n a_n\Delta G^0_{298n}$$

Отрицательное значение ΔG^0_{298} может быть оценено в виде максимальной работы реакции *W* – термодинамической движущей силы хемосорбции оксидов азота, которая сопровождается образованием $Me(NO_3)_n$. Исходные термодинамические данные взяты из [3, 4] (для $La(NO_3)_3$ рассчитаны из энтальпийной и энтропийной составляющих по методике, изложенной в [4]). Рассчитанные значения *W* (кДж/моль) реакций образования нитратов металлов при взаимодействии NO с металлами располагаются в ряд:

Zn	Ni	Fe	Cu	Ag	Pd
265,9	215,1	213,4	170,4	115,0	103,9

Для реакций с участием оксидов металлов имеет место ряд:

La_2O_3	CaO	MnO	CuO	ZnO	NiO	Ag_2O	Fe_2O_3	ZrO_2	PdO
604,7	166,9	126	114,7	109,4	109,1	98,8	70,0	62,4	60,0

Реакции с участием гидроксидов имеют большую *W,* чем соответствующими оксидами, за исключением $Ca(OH)_2$ и $Mn(OH)_2$. Она убывает в ряду:

$La(OH)_3$	$Ni(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Al(OH)_3$	$Cu(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Zr(OH)_4$
348,3	153,5	153,3	122,8	118	117	91,6	75,5

Для реакций с участием карбонатов, в большинстве случаев, характерны значения *W*, находящиеся между оксидами и гидроксидами и располагающиеся в убывающем ряду:

$CuCO_3$	$NiCO_3$	$CaCO_3$	$ZnCO_3$	Ag_2CO_3	$FeCO_3$
117,6	103,1	101,7	94,5	93,6	78,5

Увеличение валентности одного и того же металла приводит к снижению полезной работы. Например, реакции с участием MnO и MnO_2 имеют значения *W* 126 и 72, а в случае с $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ 91,6 и 79,1 кДж/моль соответственно. Все рассмотренные вещества реагируют с оксидом азота и кислородом практически необратимо. Наибольшей эффективности в отношении улавливания NO следует ожидать от отработанных катализаторов, в которых присутствует металлическая фаза, особенно Zn, Ni, Fe, Cu.

В качестве примера, поясняющего термодинамические возможности предложенного способа, можно рассмотреть улавливание NO водной суспензией отработанного алюмоникелевого катализатора паровой конверсии метана ГИАП-16. В его состав, как основные компоненты, входят Ni, NiO, Al_2O_3, и алюминат кальция $CaO{\cdot}Al_2O_3$. [6]. Реакции этих веществ и NO с образованием нитратов металлов в растворе, а также соответствующие им значения *W* (кДж/моль) могут быть представлены в виде:

$NO+0{,}75O_2+0{,}5H_2O=HNO_3$	49,01	(1)
$0{,}5Ni+NO+O_2=0{,}5Ni(NO_3)_2$	215,1	(2)
$0{,}5NiO+NO+0{,}75O_2=0{,}5Ni(NO_3)_2$	109,1	(3)
$0{,}17Al_2O_3+NO+0{,}75O_2=0{,}34Al(NO_3)_3$	98,66	(4)
$0{,}5CaO+NO+0{,}75O_2=0{,}5Ca(NO_3)_2$	157,6	(5)
$0{,}5CaO{\cdot}Al_2O_3+NO+0{,}75O_2=0{,}5Ca(NO_3)_2+0{,}5Al_2O_3$	226,89	(6)
$0{,}125CaO{\cdot}Al_2O_3+NO+0{,}5O_2=0{,}125Ca(NO_3)_2+0{,}25Al(NO_3)_3$	99,25	(7)
$0{,}375Ni+HNO_3=0{,}375Ni(NO_3)_2+0{,}25NO+0{,}5H_2O$	85,97	(8)
$0{,}5NiO+HNO_3=0{,}5Ni(NO_3)_2+0{,}5H_2O$	67,23	(9)
$0{,}5CaO+HNO_3=0{,}5Ca(NO_3)+0{,}5H_2O$	108,7	(10)
$0{,}17Al_2O_3+HNO_3=0{,}34Al(NO_3)_3+0{,}5H_2O$	50,21	(11)
$0{,}5CaO{\cdot}Al_2O_3+HNO_3=0{,}5Ca(NO_3)_2+0{,}5Al_2O_3+0{,}5H_2O$	134,68	(12)

Из анализа этих данных следует, что образование азотной кислоты по одной из классических реакций (1) – термодинамически один из наименее вероятных процессов из рассмотренного ряда. Наибольшей термодинамической вероятностью обладают реакции (2), (5) и (6) взаимодействия металлического никеля, оксида и алюмината кальция с NO и O_2. Реакции (8÷12) взаимодействия компонентов отработанного катализатора с азотной кислотой имеют *W*, меньшую на 31÷61,3%, чем аналогичные реакции (2÷7) с участием NO и O_2. Замена NO на NO_2 в реакциях (2÷7) приводит к снижению *W* на

15,6÷35,8%, но и в этом случае их термодинамическая вероятность в 1,4÷3,8 раз больше, чем соответствующих реакций (8÷12) с участием HNO_3.

Совмещенный процесс обезвреживания отходящих нитрозных газов, например, катализаторных производств и извлечения металлов из отработанных катализаторов с получением традиционного катализаторного сырья – растворов нитратов металлов может быть реализован в соответствии со следующей блок-схемой:

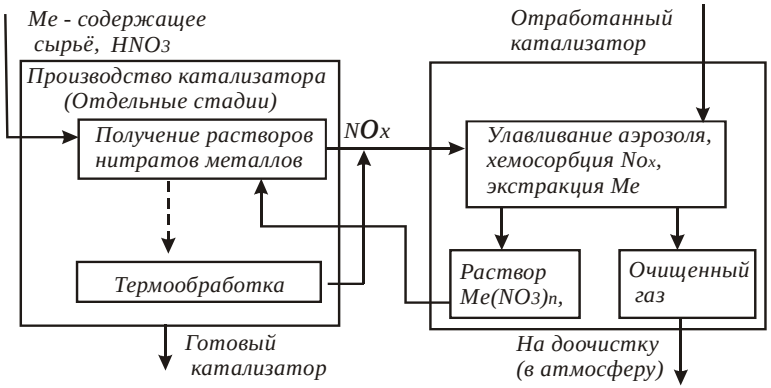

Рисунок - Принципиальная блок-схема совмещения производства и утилизации отработанных катализаторов

Таким образом, совмещенный процесс улавливания оксидов азота и экстракции металлов из отработанных катализаторов в нормальных условиях не имеет термодинамических ограничений. Большие значения термодинамической движущей силы рассмотренных реакций компонентов отработанных катализаторов с оксидами азота в совмещенном хемосорбционно-экстракционном процессе и отсутствие условий для накопления азотной кислоты в абсорбенте, свидетельствуют о возможности достижения высоких (99,99%) степеней превращения NO и NO_2, обеспечивающих достижение их равновесных концентраций на уровне ПДК и ниже, а также высоких степеней извлечения металлов в раствор в виде их нитратов.

Список литературы: **1.** *Суворин А.В.* Катализаторные производства с позиции безотходности и комплексного использования сырья // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2003. №.4. С. 12-15. **2.** *Суворин А.В., Суворин В.А.* Промышленный круговорот катализаторов // Вісник Східноукраїнського держ. університету. 2000. № 4 (26). С. 209-214. **3.** *Наумов Г.Б., Рыженко В.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. – М.: Химия, 1971. – 405 с. **4.** *Рябин В.Л., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Справочник. – М.: Химия, 1977 – 370с. **5.** *Суворин А.В., Савенков А.С.* Характеристика отработанных никельсодержащих катализаторов. // Тез. докл. IV Российской конф. «Проблемы дезактивации катализаторов» Омск, 6 – 9 сентября 2004. С. 288 - 290.

Поступила в редколлегию 20.04.06