

УДК 54.44.677.042.62

Д.Н. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук, *Г.И. ГРИНЬ*, докт. техн. наук,
П.А. КОЗУБ, канд. техн. наук, *А.М. СИНИЦКАЯ*, канд. техн. наук,
А.А. ЛАВРЕНКО, канд. техн. наук, *Е.А. СЕМЕНОВ*, канд. техн. наук,
НТУ «ХПИ» (г. Харьков)

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АДсорбЕНТА В ТЕХНОЛОГИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Проведено аналіз природної сировини різних родовищ для приготування адсорбенту та зроблено висновок о перевагах використання доломіту Орджонікідзевського родовища. Установлено негативний вплив домішок на фізико-хімічні властивості адсорбенту. Обґрунтовано переваги використання чистих компонентів у порівнянні із природною сировиною. Розглянута залежність складності технологічних операцій приготування адсорбенту від виду використовуваної сировини.

The analysis of natural raw materials of various deposits for preparation adsorbent is carried out and the conclusion is drawn on advantage of use of dolomite of the Ordzhonikidzevsky deposit. Negative influence of impurity on physical and chemical properties adsorbent is established. Advantage of use of pure components in comparison with natural raw materials is proved. Dependence of complexity of technological operations of preparation adsorbent from a kind of used raw materials is considered.

Постановка задачи. В настоящее время в химической промышленности при производстве азотной кислоты используют катализаторы на основе ме-

таллов платиновой группы [1]. Основной проблемой данного производства являются значительные потери платиноидного катализатора, что, учитывая рост цен на драгметаллы на мировом рынке, свидетельствует об актуальности данной проблемы и о необходимости её решения.

На сегодняшний день существуют различные механические и химические методы уменьшения этих потерь. К механическим можно отнести использование фильтров из стекловолокна, которые устанавливаются непосредственно после котлов – утилизаторов, механическое извлечение со стенок аппарата. Однако данные методы обладают рядом недостатков, таких как: низкая степень улавливания, трудоемкость, значительные затраты времени, сложность последующего извлечения платины.

Другие методы, химические, основаны на адсорбции металлов катализаторной сетки. Из них сейчас для улавливания платины наиболее широко используют сетки из сплавов палладия, золота и никеля; которые позволяют достичь высокой степени улавливания, удобны в использовании и не влияют на технологический режим. С другой стороны, при протекании обменной реакции в результате сорбции палладиевой сеткой теряемых частиц, происходят её безвозвратные потери, кроме того, данный метод является дорогостоящим и зависит от колебаний мировых цен на драгметаллы, создает определенную сложность в отделении платины от палладия, золота или никеля при последующей переработке [2].

Другим не менее эффективным методом снижения потерь является использование адсорбентов на основе щелочноземельных металлов, которые позволяют улавливать теряемые частицы непосредственно в контактном аппарате не только механической сорбцией, но и за счет химического взаимодействия платины с компонентами массы. Как правило, в качестве такого адсорбента ранее использовался композит на основе оксида или карбоната кальция, который, помимо высокой степени улавливания, обладал рядом существенных недостатков, таких как: высокая гигроскопичность, сложность установки в реактор, низкая термостойкость, значительная степень усадки при прокаливании [3, 4].

Основной задачей, решаемой при разработке технологии производства различных видов сорбентов, является выбор оптимального состава, который бы позволил получить адсорбент с высокой степенью улавливания и требуемыми физико-химическими свойствами.

В данной работе нами предлагается адсорбент на основе системы

CaO – MgO – CaCl₂, который позволяет исключить недостатки, для указанных выше систем. Это повышение прочности, термостойкости, улучшение влагоустойчивости, удобство в использовании и в последующей переработке, повышение степени улавливания.

Основными компонентами, входящими в состав адсорбента, являются соединения кальция и магния. Основным сырьем для производства адсорбента будет сырье, которое содержит эти соединения. В зависимости от вида используемого сырья (природное или использование чистых компонентов) будет изменяться количество технологических операций и способ организации отдельных стадий технологического процесса.

Использование природного сырья или отходов различных производств в технологических процессах является экономически выгодным и оправданным, так как уменьшаются затраты на закупку сырья, а, следовательно, и снижается себестоимость готового продукта.

Обсуждение результатов. Одним из альтернативных видов природного сырья для производства адсорбента является использование доломита как природного минерала включающего основные компоненты, входящие в состав адсорбента, и содержащего минимальное количество нежелательных примесей (таблица).

Таблица

Химический состав доломита (в % масс. на сухое вещество)

Оксид кальция, не менее	Оксид магния, не менее	Оксид железа (III), не более	Оксид алюминия, не более	Нерастворимый осадок, не более	Потери при прокаливании
32,0	19,0	0,05	0,05	1,5	52,8

Однако, химический состав доломита, как и состав любого природного сырья, для различных месторождений различен. Так, в работе были проанализированы составы доломитов Донецкого и Орджоникидзевского месторождений и установлено, что для приготовления адсорбента в качестве исходного сырья, с точки зрения подбора химического состава, наиболее целесообразно использование доломита Орджоникидзевского месторождения (рис. 1 и рис. 2).

При проведении химического количественного и качественного анализа обоих доломитов было установлено, что в доломите Донецкого месторожде-

ния содержание кальцита почти в 2 раза меньше, чем в доломите Орджоникидзевского месторождения, в то время как массовое содержание самого доломита (как основного компонента) на 23 % выше. Однако наличие в Донецком доломите нежелательных примесей, таких как CaSO_4 и SiO_2 исключает возможность его дальнейшего использования в качестве исходного сырья для приготовления адсорбента.

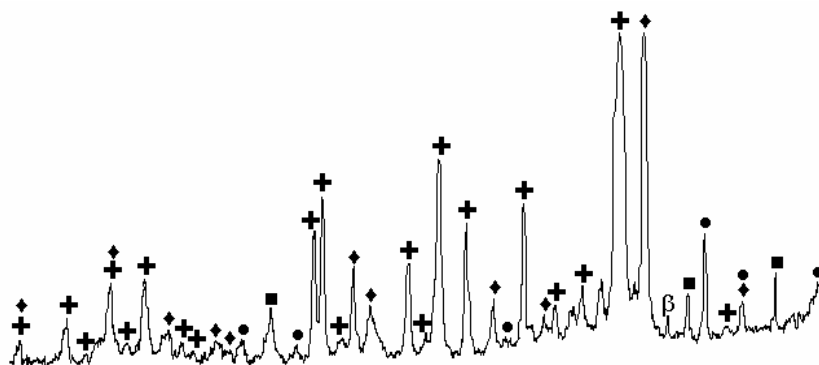


Рис. 1. Рентгенограмма доломита Донецкого месторождения:
 + – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; ♦ – CaCO_3 ; ■ – SiO_2 ; ● – CaSO_4

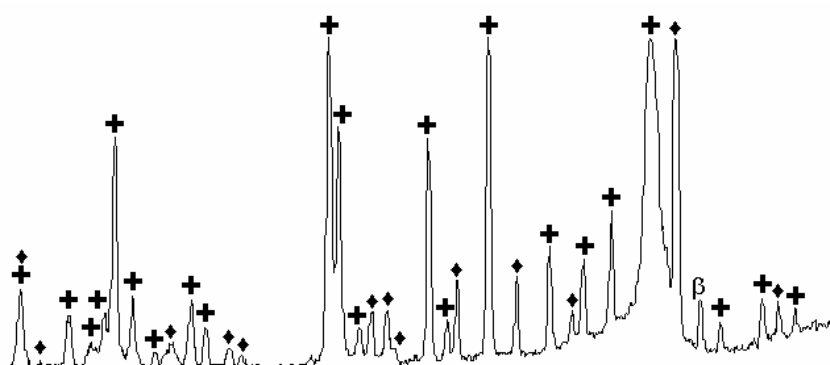


Рис. 2. Рентгенограмма доломита Орджоникидзевского месторождения:
 + – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; ♦ – CaCO_3

Было установлено, что повышение содержания оксида кремния в адсорбенте приводит к ухудшению его сорбционной способности и к снижению прочности (рис. 3). Как показали исследования, основной причиной снижения степени улавливания адсорбента является уменьшение содержания активного компонента (оксида кальция) за счет повышения содержания в массе оксида кремния. С другой стороны, неспособность оксида кремния вступать в химическое взаимодействие с основными компонентами адсорбента (CaCl_2 , CaO и MgO) с образованием более сложных соединений приводит к повыше-

нию разрозненности массы в объеме гранулы и к снижению прочности адсорбента. Таким образом, использование доломита Орджоникидзевого месторождения предпочтительнее.

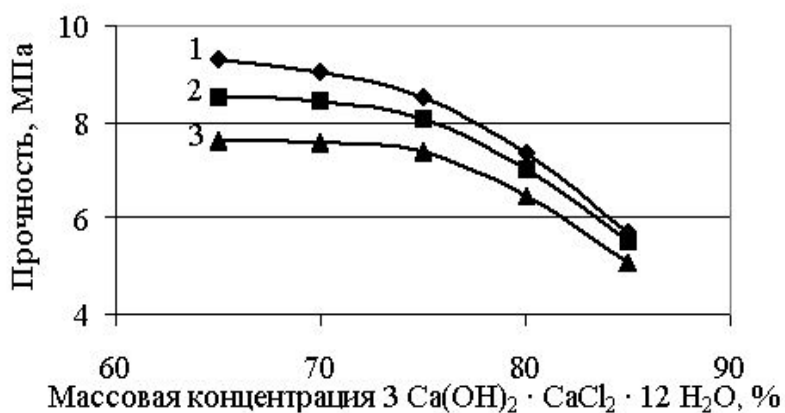


Рис. 3. Зависимость прочности адсорбента от массового содержания SiO_2 в доломите (%): 1 – без добавки; 2 – 3; 3 – 7

Химический состав любого природного сырья зависит от месторождения, глубины залегания и способа его добычи. Как было установлено в работе, доломиты украинских месторождений содержат большое количество нежелательных примесей (SiO_2 , CaSO_4 , Fe_2O_3), а использование для приготовления адсорбента привозного сырья является причиной повышения себестоимости готового продукта.

Кроме того, при использовании природного сырья необходимо организовывать дополнительные стадии его предварительной подготовки (измельчение и прокаливание), а, следовательно, увеличить статью капитальных затрат на разработку данной технологии.

Поэтому, в работе, как альтернатива природному сырью, было рассмотрено использование чистых компонентов, что позволит не только контролировать содержание в исходном сырье нежелательных примесей, но и значительно упростить технологическую схему производства адсорбента.

В качестве чистых веществ было рассмотрено использование как оксидов или гидроксидов кальция и магния, так и их карбонатов. Использование последних не нашло широкого применения, так как при этом необходимо организовывать дополнительную стадию прокаливания, что приведет к дополнительным затратам на обслуживание печей и повышение капитальных затрат на внедрение данной технологии.

Ранее установлено [5], что образование тригидроксидхлорида кальция,

основного компонента адсорбента, идет с участием гидроксида кальция, следовательно, для приготовления адсорбента возможно использование не только оксида кальция, но и его гидроксида без предварительного прокаливания.

В работе установлено, что использование гидроксида кальция приводит к снижению температуры разогрева массы (при смешивании сухих и жидких компонентов адсорбента), т.к. при её приготовлении не будет протекать реакция гашения оксида кальция со значительным выделением тепла ($Q = 1160$ кДж/кг) [6]; позволит уменьшить расход воды и снизить время остывания массы перед её формованием и тем самым уменьшить время всего технологического цикла и повысить производительность данного производства; приведет к снижению энергетических затрат на измельчение и на прокаливание исходных компонентов, а также уменьшить себестоимость готового продукта.

Так, в ходе работы было установлено, что при использовании для приготовления адсорбента гидроксида кальция с размером частиц более 0,1 мм, образование которых возможно в результате слёживаемости при длительном хранении, не представляется какой-либо сложности в технологическом оформлении дополнительной стадии измельчения, так как они легко разрушаются при контакте с водными растворами хлоридов в результате реакции образования тригидроксидхлорида кальция, а также при последующем перемешивании поглотительной массы.

Однако, следует заметить, что при использовании чистых компонентов оксида или гидроксида кальция необходимо обеспечить их правильное хранение при отсутствии контакта с воздухом, так как при их длительном хранении на воздухе может образовываться карбонат кальция. В работе установлено, что незначительное содержание в исходном сырье карбоната кальция (более 3 – 5 %), является причиной неполного протекания реакции образования тригидроксидхлорида кальция. Следовательно, в массе будут присутствовать хлориды в несвязанном виде, что приводит в последующем к оплавлению и спеканию гранул адсорбента при их термообработке и, как следствие, к снижению степени улавливания за счет уменьшения удельной поверхности.

С другой стороны, наличие в свежеприготовленном адсорбенте карбоната кальция при последующем обжиге будет приводить к повышению потерь при прокаливании, а также к образованию пустот и трещин в объеме гранулы, что негативно скажется на прочности самого адсорбента (рис. 4). Поэто-

му, при использовании чистых компонентов необходимо обеспечить хранение сырья в герметичных упаковках изготовленных из полимерных материалов (полиэтилена) или перед их использованием предусмотреть дополнительную стадию прокаливания.

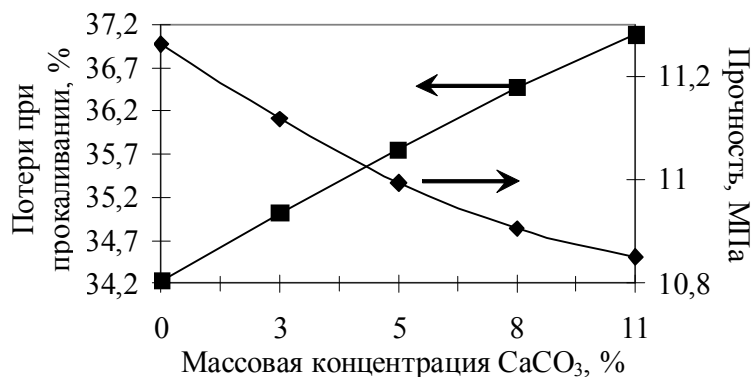


Рис. 4. Зависимость прочности и потерь при прокаливании адсорбента от массового содержания CaCO₃ в исходном сырье

Выводы. Таким образом, в ходе работы был проведен анализ природного сырья, а именно доломитов Донецкого и Орджоникидзевского месторождения, для приготовления адсорбента, используемого для улавливания металлов платиновой группы теряемых в производстве азотной кислоты; установлено негативное влияние примесей, таких как SiO₂, Fe₂O₃, CaSO₄ на физико-химические свойства адсорбента (снижается сорбционная активность, ухудшаются прочностные характеристики адсорбента); установлено преимущество использования чистых компонентов по отношению к природному сырью: уменьшается количество технологических операций, снижается количество нежелательных примесей, уменьшаются энергетические затраты и, как следствие, снижается себестоимость готового продукта.

Список литературы: 1. Лобойко А.Я., Кутовой В.В., Савенков А.С. и др. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ. – Харьков: Основа, 1993. – 216 с. 2. Лавренко А.А. Уменьшение потерь платинового катализатора в производстве азотной кислоты: Дис ... канд. Техн. наук: 05.17.01. – Харьков, 1985. – 183 с. 3. Кутовая О.В. Поглотительные массы для улавливания платиноидов при окислении аммиака: Дис...канд. Техн. наук: 05.17.01. – Харьков, 1993. – 110 с. 4. Sikora H., Blasiak E. Wplyw zanieczyszczen tlenku wapniowego na zbolnosc wychwytywania platyny przy produkcji kwasu azotowego. Przem. Chem. 1967. – S. 32 – 33. 5. Дейнека Д.Н. Технология адсорбента для улавливания соединений платиновых металлов: Дис ... канд. Техн. наук: 05.17.01. – Харьков, 2007. – 211 с. 6. Лавренко А.А., Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А. Термографический анализ адсорбента для улавливания платины // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2004. – № 14. – С. 101 – 106.