

**А.В. СУВОРИН**, канд. техн. наук, ТИ ВНУ им. В.Даля,  
г. Северодонецк, Украина,

**А.С. САВЕНКОВ**, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»,

**А.С. ШМЕЛЕВ**, канд. техн. наук, ИХТП, г. Северодонецк, Украина

## **РАСЧЕТ СОВМЕЩЕННЫХ ХЕМОСОРБЦИОННО- ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

На підставі відомої методики розрахунку рівноважного складу оксидів азоту у виробництві нітратної кислоти, запропоновані основи методики розрахунку збільшення ступеня перетворення оксидів азоту в суміщеному хемосорбційно-екстракційному процесі. Проведені приклад та послідовність розрахунку.

Based on the known methods of calculating the equilibrium composition of nitrogen oxides in the manufacture of nitric acid proposed basis of calculation methods increase the degree of nitrogen oxides conversion combination chemisorptions-extractions process is offered. Conducted sample and NIST-sequence calculation are presents.

**Постановка задачи.** Производство катализаторов связано с использованием одного из основных видов сырья – нитратов металлов. При получении нитратов, например никеля, путем растворения в азотной кислоте соответствующих металлов, в газовую фазу выделяются оксиды азота  $NO$  и  $NO_2$  в количестве эквивалентном разложению не менее 25 % массовых исходной азотной кислоты, необходимой для растворения никеля [1]. Кроме того, производство катализаторов нанесенного типа, например, ГИАП-8, ГИАП-3-6Н, К-905 и других, включает стадию термического разложения нитрата никеля, которым пропитывается носитель на основе  $\alpha-Al_2O_3$ . При этом с отходящими газами стадии прокаливания удаляется  $\approx 59$  % массы нитрата никеля в виде оксидов азота. Концентрация оксидов азота в отходящих газах стадий прокаливания или растворения – величина переменная и, как правило, не превышает 2 об. % (степень окисленности  $70 \div 80$  %). Остальное – воздух.

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 ( $350$  °C и более), а также большим расходом товарного

аммиака. Образующиеся в первом случае растворы  $NaNO_3$  чаще всего утилизируются на сооружениях  $\Phi XO$  или  $B XO$ . 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 30 % снизить себестоимость катализаторов.

**Методика расчета.** Контактное взаимодействие смеси оксидов азота и воздуха с катализатором в присутствии воды должно привести к хемосорбции  $NO$  и  $NO_2$  с образованием азотной кислоты и последующим взаимодействием образовавшейся азотной кислоты с компонентами отработанного катализатора с образованием раствора азотнокислых солей металлов и их экстракции в водный раствор. Термодинамическая оценка реакций, возможных при совмещении хемосорбции оксидов азота и образования растворов нитратов из химических веществ, являющихся компонентами катализаторов рассмотрена в работе [3].

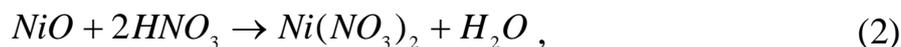
В реакции образования азотной кислоты:



достижение степени хемосорбции оксидов азота при их концентрации 0,1 ÷ 1 об. % на уровне 60 ÷ 70 % при температуре 298 ÷ 308 K ограничивается концентрацией азотной кислоты 15 ÷ 25 % массовых [4]. Константу равновесия этой реакции  $K_{P1}$  принято [4] выражать как произведение частных констант  $K_1$  и  $K_2$ , которые зависят от температуры и концентрации азотной кислоты:

$$K_{P1} = K_1 \cdot K_2 = \frac{P_{NO}}{P_{NO_2}^3} \cdot \frac{P_{HNO_3}^2}{P_{H_2O}} \quad (I)$$

Пусть в системе одновременно с реакцией (1) протекает реакция:



которая возможна при экстракции нитрата никеля из отработанных никель содержащих катализаторов [3].

Процесс экстракции металлов из отработанных катализаторов нитро-зными газами аналогичен процессу абсорбции нитрозных газов в процессе производства азотной кислоты. Математические модели этого процесса и алгоритмы их решения уже десятки лет успешно используются при проектировании крупнотоннажных производств азотной кислоты. Поэтому, вполне естественным представляется максимальное использование результатов математического моделирования этого процесса при разработке и анализе математической модели совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса.

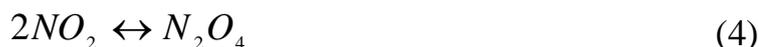
Работа абсорбера нитрозных газов классически рассматривается на базе концепции теоретической ступени. Высота насадки, эквивалентная одной теоретической ступени, рассчитывается на основе заданной гидродинамики. В газовой фазе под ступенью предполагается кинетическое протекание реакции окисления  $NO$  по стехиометрическому уравнению



Скорость протекания этой реакции (с учетом обратимости) определена уравнением (II):

$$\frac{dP_{NO_2}}{d\tau} = K_3 \cdot P_{NO}^2 \cdot P_{O_2} \cdot \left(1 - \frac{P_{NO_2}^2}{P_{NO} \cdot P_{O_2} \cdot K_3}\right) \quad (II)$$

На тарелке взаимодействие  $NO_2$  с водой по реакции (1) и димеризация  $NO_2$  по реакции:



предполагаются равновесными. В уравнении (II)  $P_{NO_2}$ ,  $P_{NO}$ ,  $P_{O_2}$  – парциальные давления компонентов,  $K_3$  – константа равновесия;  $\tau$  – время.

Для разработки математического описания равновесного превращения обычно используется теория стационарных реакций Темкина-Хориути. В соответствии с этой теорией сначала нужно построить атомно-молекулярную матрицу системы. Для пяти компонентов реакций ( $NO_2$ ,  $H_2O$ ,  $HNO_3$ ,  $NO$ ,  $N_2O_4$ ), построенных из трех различных химических элементов ( $H$ ,  $O$ ,  $N$ ) справедливо:

Таблица

Количество атомов в молекулах					
	$H_2O$	$HNO_3$	$NO_2$	$NO$	$N_2O_4$
$H$	2	1	0	0	0
$O$	1	3	2	1	4
$N$	0	1	1	1	2

Эту таблицу можно представить в виде матрицы:

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 3 & 2 & 1 & 4 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

Если  $X$  ( $n_{H_2O}$ ,  $n_{HNO_3}$ ,  $n_{NO_2}$ ,  $n_{NO}$ ,  $n_{N_2O_4}$ ) – вектор равновесного состава, а  $X_0$  ( $n_{H_2O}^0$ ,  $n_{HNO_3}^0$ ,  $n_{NO_2}^0$ ,  $n_{NO}^0$ ,  $n_{N_2O_4}^0$ ) – вектор входного состава, то уравнения сохранения количеств элементов в ходе превращения в матричной форме записи принимают вид:

$$A \cdot X = A \cdot X_0 \quad (III)$$

Умножив систему (III) на обратный левый квадратный минор  $M^{-1}$  матрицы  $A$ , получим:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \cdot X = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 2 \end{pmatrix} \cdot X_0 \quad (IV)$$

Для данного конкретного случая система (IV) дает три инварианта, сохраняющихся в ходе превращения:

$$n_{H_2O} + n_{NO} = n_{H_2O}^0 + n_{NO}^0 \quad (\text{V})$$

$$n_{HNO_3} - 2 \cdot n_{NO} = n_{HNO_3}^0 - 2 \cdot n_{NO}^0 \quad (\text{VI})$$

$$n_{NO_2} + 3 \cdot n_{NO} + 2 \cdot n_{N_2O_4} = n_{NO_2}^0 + 3 \cdot n_{NO}^0 + 2 \cdot n_{N_2O_4}^0 \quad (\text{VII})$$

где в уравнениях (V÷VII):  $n_i$  – равновесное количество моль соответствующего вещества;  $n_i^0$  – начальное количество моль соответствующего вещества.

Для определения остаточных количеств оксидов азота и расчета их равновесной степени превращения традиционно используется инвариант (VII) [4]. Пренебрегая уменьшением объема системы за счет димеризации  $NO_2$  и физической растворимостью указанных компонентов в жидкой фазе, умножив обе части инварианта (VII) на  $\frac{P}{N}$  ( $P$  – давление в системе,  $N$  – расход реакционной смеси), получим известное выражение для определения равновесного состава газа при абсорбции [4]:

$$P_{NO_2} + 3 \cdot P_{NO}^3 + 2 \cdot P_{N_2O_4}^2 = b + 3 \cdot a + 2 \cdot c \quad (\text{VIII})$$

где  $a = \frac{n_{NO}^0}{N} \cdot P$  – парциальное давление  $NO$  до поглощения;  $b = \frac{n_{NO_2}^0}{N} \cdot P$  – парциальное давление паров  $NO_2$  до поглощения;  $c = \frac{n_{N_2O_4}^0}{N} \cdot P$  – парциальное давление паров  $N_2O_4$  до поглощения. Из условия равновесия реакции (4)

$P_{N_2O_4} = K_P \cdot P_{NO_2}^2$ , а из условия равновесия реакции (1)  $P_{NO} = K_1 \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{HNO_3}^2} \cdot P_{NO_2}^3$ . Вы-

ражение  $K_1 \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{HNO_3}^2}$  принято выражать известными зависимостями от температуры и концентрации азотной кислоты [4].

Следовательно:

$$P_{NO_2} + 3 \cdot K_1 \cdot P_{NO_2}^3 + \frac{2 \cdot P_{NO_2}^2}{K_3} = b + 3 \cdot a + 2 \cdot c \quad (\text{IX})$$

Решением кубического уравнения (IX) относительно  $P_{NO_2}$  определяется состав реакционной смеси после одной ступени абсорбции.

В условиях совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса часть образующейся азотной кислоты связывается в соответствующую соль по реакции (2) и в равновесии абсорбции не участвует.

В математическом моделировании такое явление принято представлять как внутренний сток [5].

В образующихся при протекании реакции (2) солях, выводимые из равновесия азот и кислород находятся в соотношении 1 : 3, поэтому матрица  $A$  должна быть дополнена 6-м столбцом:

$$\begin{array}{c} 0 \\ 3 \\ 1 \end{array}$$

Выполнив действия, описанные выше для расширенной матрицы  $A$ , получим:

$$n_{H_2O} + n_{NO} + Stoc = n_{H_2O}^0 + n_{NO}^0 + Stoc^0 \quad (\text{X})$$

$$n_{HNO_3} - 2 \cdot n_{NO} - 2 \cdot Stoc = n_{HNO_3}^0 - 2 \cdot n_{NO}^0 - 2 \cdot Stoc^0 \quad (\text{XI})$$

$$n_{NO_2} + 3 \cdot n_{NO} + 2 \cdot n_{N_2O_4} - Stoc = n_{NO_2}^0 + 3 \cdot n_{NO}^0 + 2 \cdot n_{N_2O_4}^0 - Stoc^0 \quad (\text{XII})$$

где  $Stoc$  – скорость расходования азотной кислоты на взаимодействие с компонентами катализатора:

$$Stoc = \frac{W_{Ni}}{W_2} = \frac{k_{Ni} \cdot (1 - \alpha_{Ni})^{2/3} \cdot v_{HNO_3} \cdot C_{Me}^0}{W_2} \quad (\text{XIII})$$

где:  $\nu_{HNO_3}$  – стехиометрический коэффициент  $HNO_3$  в реакции (2);  $\nu_{HNO_3} = -2$ ;  $C_{Me}^0$  – начальная концентрация экстрагируемого металла, моль;  $W_c$  – мольный расход газовой смеси, моль/час;  $W_{Ni}$  – скорость экстракции  $Ni^{2+}$ , моль/час.

Переходя к парциальным давлениям компонентов получим:

$$P_{NO_2} + 3 \cdot P_{NO} + 2 \cdot P_{N_2O_4} - 22,4 \cdot \frac{P \cdot Stoc}{V} = n_{NO_2}^0 + 3 \cdot n_{NO}^0 + 2 \cdot n_{N_2O_4}^0 - 22,4 \cdot \frac{P \cdot Stoc^0}{V}$$

где  $V$  – расход газовой смеси,  $нм^3/час$ .

Используя условия равновесия реакций (1) и (4) и принимая по условию задачи, что  $Stoc^0 = 0$  окончательно получим:

$$P_{NO_2} + 3 \cdot K_1 \cdot P_{NO}^3 + \frac{2 \cdot P_{NO_2}^2}{K_3} - 22,4 \cdot \frac{P \cdot Stoc}{V} = b + 3 \cdot a + 2 \cdot c \quad (XIV)$$

По аналогии с (IX) решением уравнения (XIV) относительно  $P_{NO_2}$  определяются парциальные давления компонентов реакционной смеси после одной ступени абсорбции с учетом расходования азотной кислоты на экстракцию. Уравнение (XIV) содержит три параметра:

- 1)  $K_1$ , зависящий от концентрации азотной кислоты;
- 2)  $A = b + 3a + 2c$ , зависящий от начального состава нитрозных газов;

- 3)  $S = 22,4 \cdot \frac{P \cdot Stoc}{V}$ , зависящий от концентрации азотной кислоты, начального содержания экстрагируемого металла и расхода нитрозных газов.

От концентрации  $HNO_3$  зависят одновременно и  $K_1$  и  $S$ . Влияние концентрации  $HNO_3$  на  $K_1$  определяется известной зависимостью, приведенной в [4].

На рис. 1 представлена зависимость, построенная с использованием кинетических данных, приведенных в работах [6 – 9] и других, которая показывает, что скорость растворения  $NiO$  имеет порядок близкий к первому по концентрации азотной кислоты в интервале  $C_{HNO_3} = 0,5 \div 40$  масс. %.

При построении этой зависимости исходили из предположения, что растворение твердой фазы осуществляется по принципу «сжимающейся сферы» и протекает в кинетической области [10]. Это позволяет записать зависимость скорости растворения оксида никеля в виде:

$$\frac{d\alpha_{NiO}}{d\tau} = 1,66 \cdot C_{HNO_3}^{1,03} \cdot (1 - \alpha_{NiO})^{2/3} \quad (XV)$$

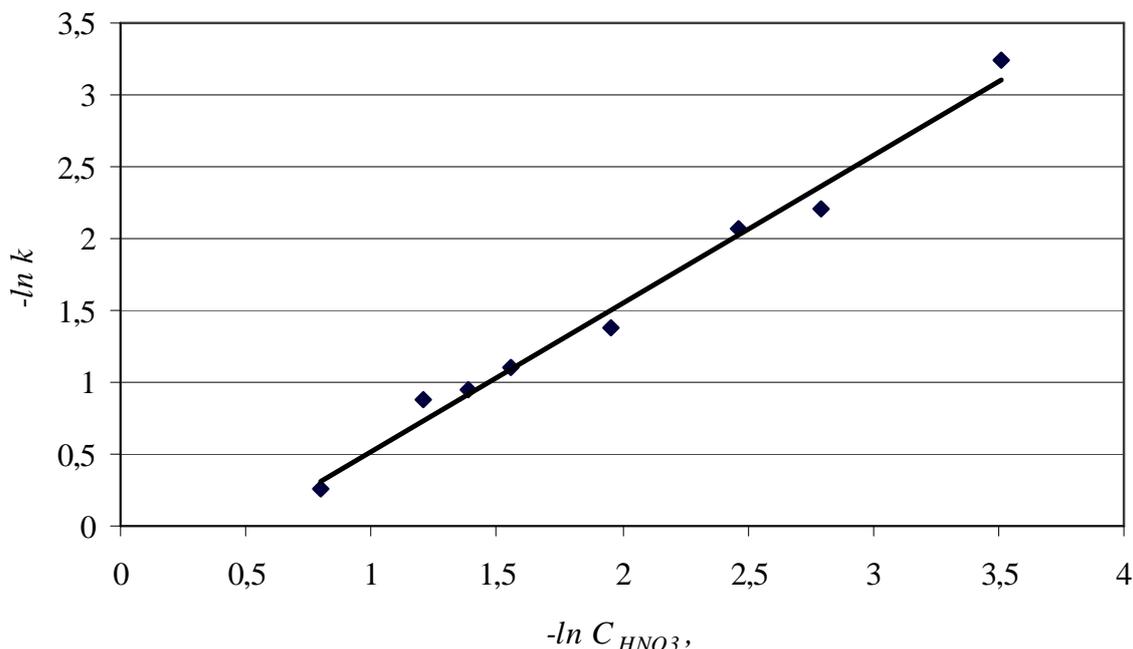


Рис. 1. Зависимость скорости растворения оксида никеля от концентрации азотной кислоты

На рис. 2, в качестве примера представлены результаты расчета смещения равновесного парциального давления  $NO_2$  за счет протекания процесса экстракции металла из катализатора.

По оси абсцисс отложены значения параметра  $S$ , характеризующего отношение скорости расходования  $HNO_3$  к скорости подачи нитрозного газа.

По оси ординат – параметр  $D = (1 - \frac{x}{x_0}) \cdot 100, \%$ , в котором  $x_0$  – решение уравнения (XIV) при  $S = 0$ , т.е. в отсутствии процесса выщелачивания.

Расчеты проводились при одновременном изменении параметров  $K_1$  и  $S$ , с использованием экспериментальных данных:  $T = 293 \div 298 \text{ K}$ ,  $W_2 = 0,01 \div 0,12 \text{ м}^3/\text{час}$ ,  $C_{NO_x} = 0,01 \div 2 \text{ об. \%}$  (степень окисленности 80 %), масса катализатора ГИАП-3-6Н – 200 г с содержанием  $NiO$  7 масс. %, массовое соотношение вода / катализатор = 3 / 1.

В производствах катализаторов в растворах нитратов каталитически активных металлов концентрацию избыточной  $HNO_3$  стремятся минимизировать до 2 ÷ 5 масс. %, поскольку увеличение ее избытка приводит к перерасходу реагентов – осадителей при производстве катализаторов соосажденного типа и растворению нанесенных на носитель оксидов металлов при последу-

ющих пропитках при производстве катализаторов нанесенного типа [11].

Поэтому в проведенных расчетах интервал варьирования концентрации азотной кислоты ограничен 10 масс. %. В расчетах принято допущение, что степень экстракции металла из катализатора не превышает 5 масс. %.

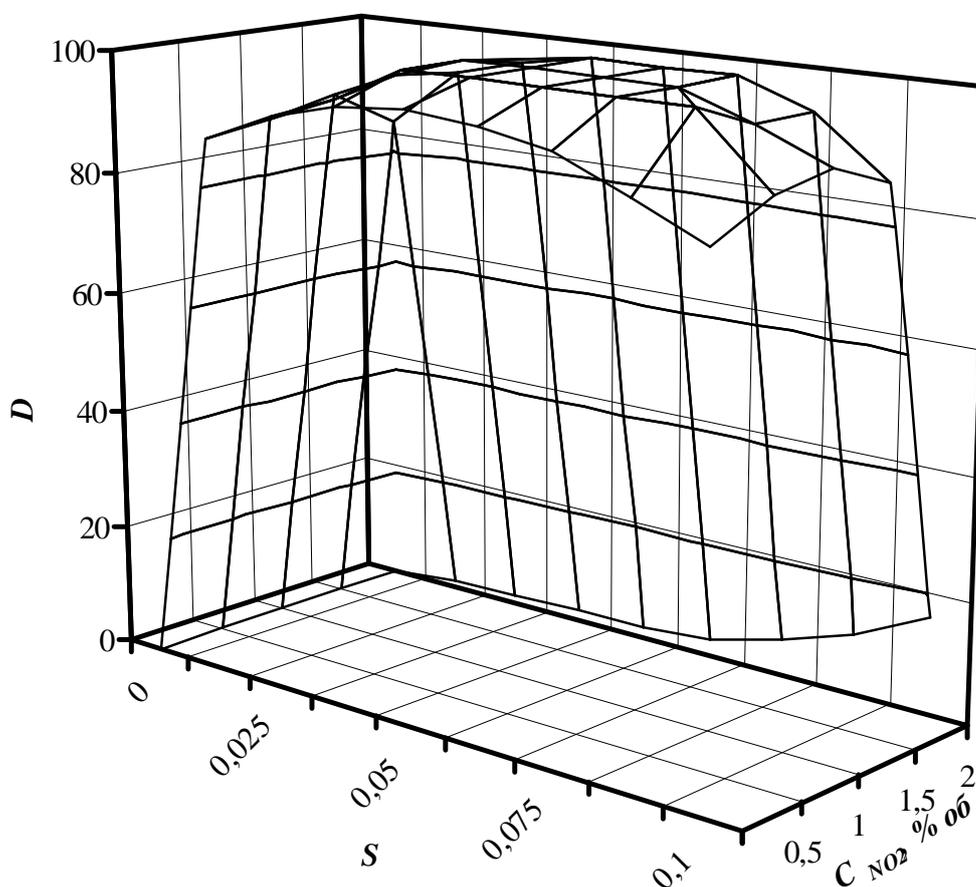
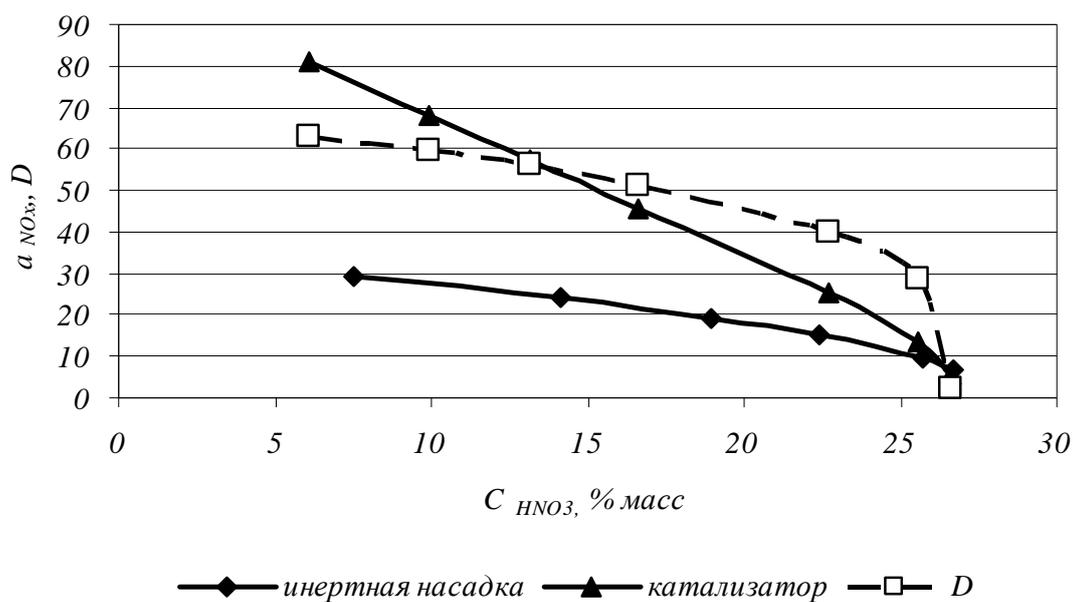


Рис. 2. Область смещения равновесной степени превращения оксидов азота при совмещении процессов хемосорбции  $NO_x$  и экстракции  $Ni^{2+}$  из катализатора

**Обсуждение результатов.** Приведенные данные показывают, что при одновременном увеличении параметра  $S$  и концентрации оксидов азота (параметра  $A$ ) равновесное парциальное давление  $NO_2$  уменьшается до значений, ограниченных  $S = 0,05 \div 0,08$  и  $C_{NO_x} = 0,5 \div 1,5$  об. % ( $A = 0,007 \div 0,021$ ). Внутри этой области ( $S \gg A$ ) скорость установления равновесия в части рассматриваемой системы  $Ж - T$  больше, чем в части  $\Gamma - Ж$  и поступающие на хемосорбцию оксиды азота, не компенсируют расхода образующейся азотной кислоты на реакцию (2). Поэтому в этой области следует ожидать наибольшего увеличения равновесной степени превращения оксидов азота за счет совмещения. Пересечение кривых с осью абсцисс отвечает условию  $A = S$ , что соответствует равенству скоростей в частях  $Ж - T$  и  $\Gamma - Ж$  системы

и полному превращению  $NO_2$ . При дальнейшем увеличении  $S$  за счет уменьшения расхода нитрозных газов и одновременном увеличении  $A$  за счет увеличения концентрации оксидов азота, их равновесная степень превращения будет определяться известными условиями [12] образования  $HNO_3$ .

В качестве примера на рис. 3 представлены экспериментальные данные изменения степени превращения  $NO_2$  от концентрации  $HNO_3$  в системе с инертной насадкой и алюмоникелевым катализатором ГИАП-3-6Н. При концентрации азотной кислоты 5 масс. %, степень экстракции  $Ni^{2+}$  из катализатора составила 12 масс. %, что соответствует  $S = 0,005$ . По рис. 2 приращение степени превращения оксидов азота  $D$  за счет совмещения должно составить 67 %. Фактически достигаемая  $D = 63$  %. При  $C_{HNO_3} = 26$  масс. % степень экстракции  $Ni^{2+}$  из катализатора достигла 97 масс. %,  $S = 0,00013$  и фактическая и достигаемая  $D \rightarrow 0$ , т.е. равновесная степень превращения оксидов азота определяется только концентрацией  $HNO_3$ , что подтверждает проведенные расчеты.



$$T = 295 \div 298 \text{ K}, W_2 = 180 \text{ час}^{-1}, C_{NO_x} = 1 \text{ об. \%}$$

Рис. 3. Изменение степени хемосорбции оксидов азота от концентрации азотной кислоты

Последовательность расчета состоит в следующем: по аналогии с [12] сначала при известном расходе и составе нитрозного газа, начальном содержании экстрагируемого металла, степени его экстракции задается концентрация азотной кислоты на рассматриваемой теоретической ступени экстракции, определяются значения параметров  $K_1$  и  $S$ , решается уравнение (XIV). Полу-

ченное решение позволяет уточнить концентрацию азотной кислоты и степень превращения оксидов азота на этой ступени итерационным методом. После чего выполняется расчет следующей ступени.

На основании полученной концентрации азотной кислоты в растворе, стекающем с нижней ступени производится расчет концентрации азотной кислоты, поступающей на верх колонны и концентрация оксидов азота в газе, покидающем колонну при следующем временном шаге.

### **Выводы.**

Таким образом, предложена методика расчета совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса, максимально использующая классическую методику расчета абсорбционных колонн в производстве азотной кислоты, модифицированная учетом расходования образующейся азотной кислоты на экстракцию металлов с использованием наблюдаемых кинетических зависимостей.

**Список литературы:** 1. Суворин А.В. Катализаторные производства с позиции безотходности и комплексного использования сырья. / А.В. Суворин // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 4. – С. 12 – 15. 2. Суворин А.В. Промышленный круговорот катализаторов / А.В. Суворин, В.А. Суворин // Вісник Східноукраїнського державного університету. – 2000. – № 4 (26). – С. 209 – 214. 3. Суворин А.В. Термодинамическая оценка совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота и экстракции металлов из отработанных катализаторов / [А.В. Суворин, А.Д. Доценко, М.В. Суворина, А.С. Савенков] // Вісник НТУ «ХП». – 2006. – № 11. – С. 86 – 90. 4. Атрощенко В.И. Технология связанного азота / [В.И. Атрощенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин и др.]. – К.: Вища школа, 1985 – 327 с. 5. Холодов В.А. Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов / [В.А. Холодов, В.П. Дьяконов, Е.Н. Иванова, А.С. Кирьянова]. – Л.: Химия, 2005. – 480 с. 6. Гарбер З.А. Исследование физико-химических основ и разработка технологии некоторых солей для получения катализаторов / [З.А. Гарбер, В.А. Озорин, М.М. Куча, Т.З. Аникина и др.]; отчет по теме ЧФ-425 № госрегистрации 065244. – Череповец, 1985. – 145 с. – Вологодский политехнический институт. Череповецкий филиал. 7. Суворин А.В. Особенности взаимодействия растворов азотной кислоты низкой концентрации с металлическим никелем / А.В. Суворин // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 6. – С. 96 – 99. 8. Филимонов А.И. Исследование получения азотнокислого никеля / А.И. Филимонов, Н.С. Торочешников // Химическая промышленность. – 1976. – № 6. – С. 39 – 40. 9. Суворин А.В. Экстракция никеля и кальция при хемосорбции оксидов азота модельными водными суспензиями Ni – NiO – CaO / А.В. Суворин // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2008. – № 3. – С. 102 – 109. 10. Аксельруд Г.А. Экстрагирование. Система твердое тело – жидкость / Г.А. Аксельруд, В.М. Лисянский. – Л.: Химия, 1974. – 255 с. 11. Мухленов И.П. Технология катализаторов / [И.П. Мухленов, Е.И. Дробкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко]. – Л.: Химия, 1989. – 272 с. 12. Атрощенко В.И. Технология азотной кислоты / В.И. Атрощенко, С.И. Каргин. – М.: Химия, 1970. – 495 с.

*Поступила в редколлегию 22.03.10*