

А.В. СУВОРИН

СОВМЕЩЕННЫЙ ХЕМОСОРБЦИОННО-ЭКСТРАКЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС В СИСТЕМЕ PdO–NO₂–HNO₃–H₂O–Pd(NO₃)₂. РАСЧЕТ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Технологический институт Восточноевропейского национального университета им. В. Даля, г. Северодонецк

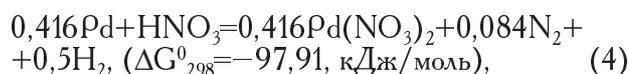
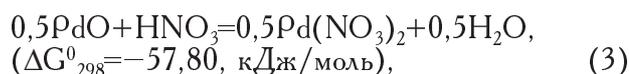
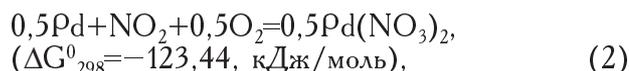
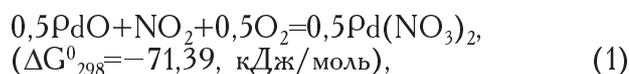
Представлены результаты расчетов влияния нестандартных условий на термодинамическую вероятность химических превращений в системе PdO–NO_x–H₂O–HNO₃–Pd(NO₃)₂. Показано, что в достаточно широком интервале варьирования T, P, концентраций компонентов жидкой и газовой фаз, в системе отсутствуют условия для накопления больших количеств азотной кислоты, и создаются благоприятные условия для улавливания оксидов азота и извлечения палладия в раствор из отработанного палладийсодержащего катализатора.

Совмещение процессов утилизации двух видов промышленных отходов: оксидов азота, содержащихся в отходящих нитрозных газах, например, катализаторных производств, и отработанных металлосодержащих катализаторов с образованием одного из традиционных видов катализаторного сырья — растворов нитратов металлов, позволяет содержать в промышленном обороте до 80÷90% нитратной составляющей катализаторного сырья и до ≈70% металлов отработанных катализаторов [1]. В работе [2] на примере систем с никельсодержащими отработанными катализаторами термодинамическими расчетами было показано, что в стандартных условиях совмещенный хемосорбционно-экстракционный процесс может протекать практически необратимо.

Объемная доля оксидов азота в промышленных отходящих газах катализаторных производств, в большинстве случаев, находится в пределах 0,01÷3,00% [3]. Содержание кислорода и азота по отношению к ним в десятки и сотни раз больше. Активность нитрата металла в растворе является переменной величиной, изменяясь в пределах от десятых долей до единицы [4,5]. Это обусловлено переменной величиной концентрации нитрата металла, присутствием в растворе других электролитов, например, HNO₃. Кроме того, существенно отклоняться от стандартных условий может не только температура, но и давление. Поэтому важной является оценка влияния нестандартных условий на термодинамические параметры хемосорбционного процесса и величину равновесной концентрации оксидов азота.

С целью оценки влияния изменения температуры, давления, концентрации нитрата палладия(II), азотной кислоты и концентрации оксидов азо-

та(II,IV) в газовой фазе по методикам расчетов, предложенных, например, в работе [5] 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 . В качестве основных реакций исследуемого процесса выбраны следующие:



Значения изобарно-изотермического потенциала $\Delta G_{T,P,a}$ при нестандартных T, P и a вычисляли по формуле [5]:

$$\Delta G_{T,P,a} = \Delta G_T^0 + RT \ln K_f + RT \ln K_a, \quad (6)$$

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:

$$K_f = \frac{\prod_{\text{кк}} N_{\text{кк}}^{n_{\text{кк}}} \cdot \prod_{\text{к}} \gamma_{\text{к}}^{n_{\text{к}}}}{\prod_{\text{н}} N_{\text{н}}^{n_{\text{н}}} \cdot \prod_{\text{н}} \gamma_{\text{н}}^{n_{\text{н}}}} \left[\frac{P}{\sum N} \right]^{\Delta n}, \quad (7)$$

где $N_{\text{кк}}^{n_{\text{кк}}}$ и $N_{\text{н}}^{n_{\text{н}}}$ — число молей конечных и начальных веществ; $\gamma_{\text{к}}^{n_{\text{к}}}$ и $\gamma_{\text{н}}^{n_{\text{н}}}$ — коэффициенты активности газов тех же веществ; P — давление; $\sum N$ — сумма фактических чисел молей газообразных веществ, в том числе инертных; $n_{\text{к}}$ и $n_{\text{н}}$ — 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:

$$K_a = \frac{\prod_{\text{к}} a_{\text{к}}^{n_{\text{к}}}}{\prod_{\text{н}} a_{\text{н}}^{n_{\text{н}}}}, \quad (8)$$

где $a_{\text{к}}^{n_{\text{к}}}$ и $a_{\text{н}}^{n_{\text{н}}}$ — 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 [5]. Константы равновесия K_p и равновесные степени X_p превращения в газовой фазе находили из уравнений:

$$\ln K_p = \frac{\Delta G_T + RT \ln K_a}{RT}, \quad (9)$$

$$K_p = \frac{\prod_{\text{к}} (K_{\text{min}} - n_{\text{к}} \cdot X_p)^{n_{\text{к}}}}{\prod_{\text{н}} (N_{\text{н}} - K_{\text{min}} - n_{\text{н}} \cdot X_p)^{n_{\text{н}}}} \left[\frac{P}{\sum N_{\text{н}} + \Delta n X_p} \right]^{\Delta n}, \quad (10)$$

где $K_{\text{min}} = \min \left(\frac{N_{\text{н}}}{n_{\text{н}}} \right)$.

Вычисленное значение X_p использовали для определения равновесного состава по формулам соответственно для начальных $Y_{\text{н}}$ и конечных $Y_{\text{к}}$ веществ:

$$Y_{\text{н}} = N_{\text{к}} - K_{\text{min}} n_{\text{к}} X_p \quad \text{и} \quad Y_{\text{к}} = K_{\text{min}} n_{\text{к}} X_p. \quad (11)$$

Значения ΔG для реакций (1)–(4) при $T=273-373$ К, атмосферном давлении при концентрациях $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и HNO_3 в растворе, соответственно 0,10 и 0,01 моль/л представлены на рис. 1.

Значения $\Delta G_{T,a}$ с ростом температуры в исследуемом интервале увеличиваются, но остаются отрицательными и, следовательно, эти реакции являются термодинамически не запрещенными. Как и в случае с Ni-содержащими фазами катализаторов [6], реакции непосредственного взаимодей-

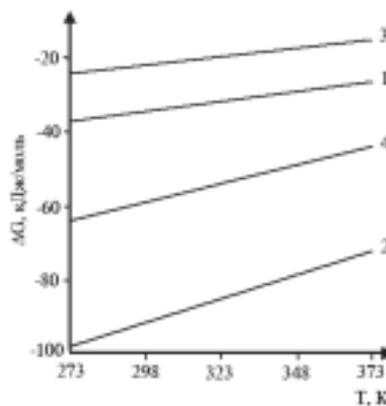


Рис. 1. Зависимость ΔG реакций (1)–(4) от температуры в условиях $C_{\text{Pd}}=0,1$ и $C_{\text{HNO}_3}=0,01$ моль/л

ствия PdO с оксидами азота и кислородом в водной среде, приводящие к образованию $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, термодинамически более выгодны, чем PdO с HNO_3 . Влияние концентрации HNO_3 и $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ на изобарно-изотермический потенциал реакции (3) при $T=298$ К представлено на рис. 2. Увеличение C_{HNO_3} от 0,01 до 5 и 10 моль/кг приводит, как это следует из кривой 1 на рис. 2 к увеличению энергии Гиббса, соответственно, от $-6,8$ до $-46,0$ и $-50,0$ кДж/моль и, следовательно, создает более благоприятные условия для образования $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ в рассматриваемой системе через образование HNO_3 . Сильное увеличение ΔG в области C_{HNO_3} 2÷5 моль/кг обусловлено переходом γ_{HNO_3} от значений <1 к значениям >1 , наличием минимума γ_{HNO_3} вблизи $C_{\text{HNO}_3}=1,5$ моль/кг и соответствующим уменьшением поправки $RT \ln K_a$. Влияние $C_{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2}$ на термодинамическую движущую силу этой реакции при $C_{\text{HNO}_3}=5,00$ и 0,01 моль/кг (кривые 3 и 4 на рис. 2 соответственно) невелико. Следовательно, можно считать, что решающее влияние на механизм взаимодействия имеет концентрация HNO_3 и что в области $\text{pH}>0$ должны протекать преимущественно реакции (1) и (2), а в области $\text{pH}<0$ наряду с ними — реакции (3) и (4) растворения Pd и PdO в HNO_3 . Однако образование HNO_3 концентрацией >4 моль/кг в усло-

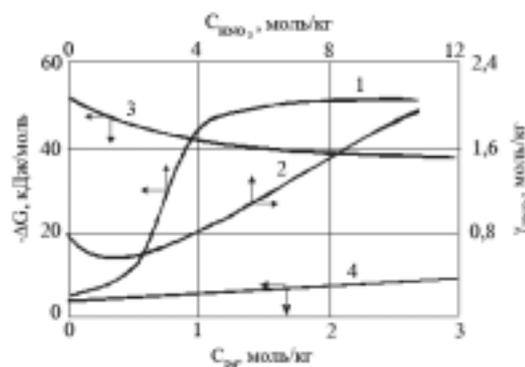


Рис. 2. Влияние концентрации азотной кислоты и нитрата палладия на ΔG реакции (3) и активность азотной кислоты

виях исходной объемной доли NO_2 на уровне 0,01 об. % ограничивается небольшой равновесной степенью превращения NO_x по реакции (5) [6,7,8], следовательно только в области концентрации HNO_3 менее 1 моль/кг $\alpha_{\text{NO}_2}^*$ имеет достаточно высокие (>80%) значения. При $T > 323 \text{ K}$ прекращается хемосорбция в условиях $C_{\text{HNO}_3} > 5$ моль/кг, а в условиях $C_{\text{HNO}_3} \leq 5$ моль/кг и $T < 293 \text{ K}$ степень превращения NO_2 сохраняется на уровне более 80%. В табл. 1 приведены равновесные концентрации NO_2 над растворами HNO_3 , которые показывают, что при концентрации HNO_3 5 моль/кг и более, $C_{\text{NO}_x}^*$ мало отличается от исходной концентрации NO_x , равной 0,01 об. %. Такое же существенное влияние температуры и концентрации $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ характерно и для реакции (1). Увеличение $C_{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2}$ от 0,1 до 3,1 моль/кг уменьшает ее $\Delta G_{T,P,a}$ на 23% и хемосорбция NO_2 становится практически невозможной (кривая 1 на рис. 3).

Таблица 1
Равновесные концентрации NO_2 над растворами HNO_3 для реакции (5)

| C_{HNO_3} , моль/кг | 0,01 | 5,00 | 10,00 | 15,00 |
|------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $C_{\text{NO}_x}^*$, об. % | $2,8 \cdot 10^{-4}$ | $8,27 \cdot 10^{-3}$ | $9,71 \cdot 10^{-3}$ | $9,95 \cdot 10^{-3}$ |

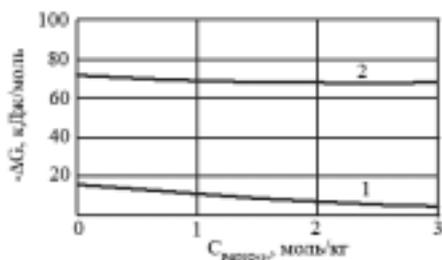


Рис. 3. Зависимость изобарноизотермического потенциала реакций (1) и (2) от $C_{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2}$ при $T=298 \text{ K}$, $P=0,1 \text{ МПа}$

Абсолютное значение $\Delta G_{T,P,a}$ реакции (2) в этих же условиях уменьшается всего на 10% и хемосорбция оксидов азота еще возможна. Близкие значения снижения изобарно-изотермического потенциала в зависимости от концентрации нитрата металла получены для реакции с участием NiO . Расчетные значения равновесных концентраций NO_x для реакций (1) и (2) при исходной концентрации NO_x 0,01 об. % представленные в табл. 2 показывают, что для реакции (1) равновесные концентрации NO_x во всем исследованном диапазоне концентраций $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ мало отличаются от исходной.

В тоже время, для реакции (2) такое повышение концентрации $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ хоть и оказывает заметное влияние на изобарно-изотермический потенциал, но величины $C_{\text{NO}_x}^*$ остаются достаточ-

Таблица 2
Концентрация NO_x над растворами $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ для реакций (1) и (2)

| $C_{\text{Pd}(\text{NO}_3)_2}$, моль/кг | Равновесная концентрация NO_x (об. %) для реакций | |
|--|--|----------------------|
| | (2) | (1) |
| 0,1 | $2,06 \cdot 10^{-8}$ | $9,84 \cdot 10^{-3}$ |
| 1,1 | $6,51 \cdot 10^{-8}$ | $9,98 \cdot 10^{-3}$ |
| 2,1 | $1,05 \cdot 10^{-7}$ | $9,99 \cdot 10^{-3}$ |
| 3,1 | $5,47 \cdot 10^{-7}$ | $9,99 \cdot 10^{-3}$ |

но низкими для обеспечения высокой эффективности хемосорбции оксидов азота при атмосферном давлении. Повышение давления от 0,1 до 0,7 МПа, например, для реакции (1), (рис. 4) при температуре 298 К и концентрации $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 3,1 моль/кг позволяет снизить равновесную концентрацию NO_2 от $5,33 \cdot 10^{-5}$ до $4,68 \cdot 10^{-6}$ об. %.

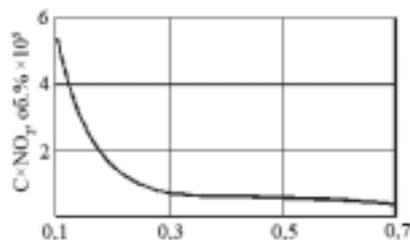


Рис. 4. Влияние давления на равновесную концентрацию NO_2 для реакции (1)

Таким образом, в рассматриваемом совмещенном хемосорбционно-экстракционном процессе, отсутствуют термодинамические ограничения и возможно достижение высоких степеней превращения NO и NO_2 с образованием в растворе нитратов металлов. Повышение температуры и концентрации нитрата палладия 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 реакционноспособная часть твердой фазы. В исследуемой системе [2], а также в аналогичных, например, при наличии твердой фазы, представленной Al_2O_3 [9] или CoO [10], 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суворин А.В., Суворин В.А. Промышленный кру-

говорот катализаторов // Вісник Східноукраїнського держ. ун-ту. — 2000. — № 4(26). — Ч.1. — С.209-214.

2. Суворин А.В. Ресурсосберегающая технология никель-хромового катализатора гидрирования: Дисс...канд. техн. наук: 05.17.01. — Харьков, 1997. — 191 с.

3. Технология катализаторов / И.П. Мухленов, Е.И. Дробкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко. — Л.: Химия, 1989. — 272 с.

4. Наумов Г.Б., Рыженко В.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. — М.: Химия, 1971. — 405 с.

5. Рябин В.Л., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник. — М.: Химия, 1977. — 370 с.

6. Суворин А.В., Захаров И.И., Доценко А.Д. Влияние нестандартных условий на термодинамическую вероят-

ность совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса // Інтегровані технології та ресурсозбереження. — 2006. — № 4. — С.19-25.

7. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. — М.: Химия, 1970. — 495 с.

8. Атрощенко В.И., Перлов Е.И. Номограммы в технологии азотной кислоты. — Л.: Химия, 1972. — 111 с.

9. Корчуганова Е.Н., Суворин В.А. Равновесная и фактическая концентрация NO_2 в системе $\text{Al}(\text{OH})_3\text{—H}_2\text{O—Al}(\text{NO}_3)_3\text{—HNO}_3\text{—NO}_2$ // Плазмотехнология: Сб. науч. трудов. — Запорожье: ЗГТУ, 1993. — С.30-35.

10. Совмещенный процесс хемосорбции NO_x и экстракции кобальта как пример методологического принципа экологизации катализаторных производств / А.В. Суворин, А.С. Савенков, А.Д. Доценко, Л.В. Трубникова // Вісник нац. техн. ун-ту «ХПІ». — 2004. — № 15. — С.95-100.

Поступила в редакцию 10.12.2009