

УДК 456.273

## РАСЧЕТ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ДАННЫМ ПРЕДЕЛЬНОЙ СТЕПЕНИ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В УСЛОВИЯХ ХЕМОСОРБЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА ВОДНОЙ СУСПЕНЗИЕЙ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Суворин А.В., Заика Р.Г., Казаков В.В., Суворин В.А.

## CALCULATIONS ON THERMODYNAMIC DATA LIMIT DEGREE OF SEPARATION OF MATERIALS UNDER CONDITIONS OF NITROGEN OXIDES CHEMISORPTION AQUEOUS SUSPENSIONS OF SPENT CATALYST

Suvorin A.V., Zaika R.G., Kazakov V.V., Suvorin V.A.

*Приведены результаты расчетов по термодинамическим данным предельной степени разделения основных компонентов отработанных никель-содержащих катализаторов при улавливании оксидов азота их водной суспензией и при взаимодействии с азотной кислотой. Показано влияние состава отработанных катализаторов на термодинамическую возможность получения индивидуальных растворов нитратов металлов в рассматриваемых условиях.*

**Ключевые слова:** отработанный катализатор, компоненты, реагенты-растворители, степень разделения, расчет, термодинамические данные.

**1. Введение.** Совмещенный процесс хемосорбции оксидов азота из отходящих нитрозных газов и извлечения металлов из отработанных катализаторов позволяет содержать в промышленном обороте до 80÷90% нитратной составляющей катализаторного сырья и до ≈70% металл-содержащих компонентов отработанных катализаторов [1]. Получаемые при этом водные растворы нитратов металлов могут быть использованы как традиционное сырьё в производстве катализаторов.

Известно, что к традиционному катализаторному сырью, например, нитрату никеля [2] или нитрату алюминия [3], предъявляются довольно жесткие требования по содержанию примесей. И, поэтому, такие растворы (или твердые соли) перед применением должны подвергаться тщательной очистке. Целью данной работы является определение предельной степени разделения основных металл-содержащих компонентов отработанных катализаторов в двухфазной системе «компоненты отработанного катализатора - азотная кислота» и трехфазной системе «оксиды азота - вода - компоненты отработанного катализатора», а

также оценка возможности получения индивидуальных растворов нитратов металлов. Извлечение примесей, которые внесены в катализаторы во время их эксплуатации в раствор в данной работе не рассматривается.

**2. Основные материалы.** Основными компонентами отработанных никель-содержащих катализаторов, как это следует из результатов анализа их составов, рассмотренных, например, в работе [4] и других являются *Ni*, *NiO* (катализаторы ГИАП-3-6Н, НКМ-1, ГИАП-16, К-905, ГИАП-8, К-87, REFORMEX-8, никель-хромовый), *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* (катализаторы ГИАП-3-6Н, НКМ-1, ГИАП-16, К-905, ГИАП-8, К-87), *CaCO<sub>3</sub>*, *CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, *CaO* (катализатор ГИАП-16), *NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, *Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (никель-хромовый катализатор).

Реакции (и соответствующие им значения изобарно-изотермического потенциала, выраженные в кДж/моль) непосредственного взаимодействия этих компонентов отработанных катализаторов, например, с *NO* и кислородом воздуха в водной среде в стандартных условиях, могут быть представлены в виде (таблица 1).

Взаимодействие образующейся азотной кислоты с компонентами отработанных катализаторов может быть представлено реакциями, аналогичными (1÷8) и представлены в таблице 2.

Предельную степень разделения веществ ( $\alpha$ ), которая может быть достигнута в указанной системе в стандартных условиях, рассчитана по формуле, предложенной в [5]:

$$\ln \alpha_{i,j} = \frac{\Delta G_i - \Delta G_j}{RT}$$

Таблица 1

**Значения изобарно-изотермического потенциала реакций взаимодействия в системе «оксиды азота – вода – компоненты отработанного катализатора»**

Реакция	$\Delta G_{298}^0$
$0,5Ni+NO+O_2=0,5Ni(NO_3)_2$	-221,89 (1)
$0,5NiO+NO+0,75O_2=0,5Ni(NO_3)_2$	-116,09 (2)
$0,17Al_2O_3+NO+0,75O_2=0,34Al(NO_3)_3$	-98,66 (3)
$0,5CaCO_3+NO+0,75O_2=0,5Ca(NO_3)_2+0,5CO_2$	-123,46 (4)
$0,125CaO*Al_2O_3+NO+0,5O_2=0,125Ca(NO_3)_2+0,25Al(NO_3)_3$	-99,25 (5)
$0,125NiO*Al_2O_3+NO+0,5O_2=0,125Ni(NO_3)_2+0,25Al(NO_3)_3$	-89,67 (6)
$0,125NiO*Cr_2O_3+NO+0,5O_2=0,125Ni(NO_3)_2+0,25Cr(NO_3)_3$	-95,2 (7)
$0,17Cr_2O_3+NO+0,75O_2=0,34Cr(NO_3)_3$	-100,35 (8)
$NO+0,75O_2+0,5H_2O=HNO_3$	-49,01 (9)

Таблица 2

**Значения изобарно-изотермического потенциала реакций взаимодействия в системе «азотная кислота – компоненты отработанного катализатора»**

Реакция	$\Delta G_{298}^0$
$0,416Ni+HNO_3=0,416Ni(NO_3)_2+0,084N_2+0,5H_2O$	-118,83 (10)
$0,5NiO+HNO_3=0,5Ni(NO_3)_2+0,5H_2O$	-67,23 (11)
$0,17Al_2O_3+HNO_3=0,34Al(NO_3)_3+0,5H_2O$	-50,21 (12)
$0,5CaCO_3+HNO_3=0,5Ca(NO_3)_2+0,5CO_2+0,5H_2O$	-52,10 (13)
$0,125CaO*Al_2O_3+HNO_3=0,125Ca(NO_3)_2+0,25Al(NO_3)_3+0,5H_2O$	-50,31 (14)
$0,125NiO*Al_2O_3+HNO_3=0,125Ni(NO_3)_2+0,25Al(NO_3)_3+0,5H_2O$	-40,88 (15)
$0,125NiO*Cr_2O_3+HNO_3=0,125Ni(NO_3)_2+0,25Cr(NO_3)_3+0,5H_2O$	-46,69 (16)
$0,17Cr_2O_3+HNO_3=0,34Cr(NO_3)_3+0,5H_2O$	-51,57 (17)

В соответствии с этой методикой, чем больше ( $\alpha$ ) отличается от единицы, тем выше эффективность разделения, при ( $\alpha$ )  $\approx$  1 – разделение отсутствует. Если ( $\alpha$ ) < 1, то с термодинамической точки зрения образование вещества в растворе по реакции  $i$  больше, чем по реакции  $j$  из выбранной пары (вещество, реагирующее по реакции  $j$ , исходя из данных условий, остается преимущественно в твердой фазе) и, наоборот - при ( $\alpha$ ) > 1.

Рассчитанные значения ( $\alpha_{i,j}$ ), например, при извлечении металлов из алюмоникелевых катализаторов типа ГИАП-3-6Н, НКМ-1, К-905, ГИАП-8, REFORMEX-8 или К-87 в раствор по реакциям (1÷3, 6) могут быть представлены в виде ряда, увеличивающихся значений:

$$\begin{matrix} & \rightarrow & & \rightarrow & & \rightarrow \\ \alpha_{1,6} & & \alpha_{1,3} & & \alpha_{2,6} & & \alpha_{2,3} & & \alpha_{3,6} \\ 7,11*10^{-24} & & 2,63*10^{-22} & & 2,37*10^{-5} & & 8,81*10^{-4} & & 2,7*10^{-2} \end{matrix}$$

из которого следует, что раствор нитрата никеля с наименьшим содержанием нитрата алюминия, может быть получен из отработанного катализатора, который содержит в своем составе металлический никель и алюминат никеля или оксид алюминия (реакции 1 и 6 или 1 и 3). Наличие в катализаторе  $NiO$  и увеличение его доли приводит к резкому ( $\frac{\alpha_{2,6}}{\alpha_{1,6}} \approx \frac{\alpha_{2,3}}{\alpha_{1,3}} \approx 3 \cdot 10^{19}$  раз) снижению возможность получения раствора  $Ni(NO_3)_2$ , свободного от

$Al(NO_3)_3$ . Однако, даже если катализатор состоит только из оксида и алюмината никеля, возможность получения достаточно чистого раствора нитрата никеля остается высокой ( $\alpha_{2,6} = 2,37*10^{-5}$ ). После растворения  $Ni$  и  $NiO$  катализатора, раствор необходимо отделить от оставшейся твердой фазы, поскольку в дальнейшем возможность получения раствора  $Ni(NO_3)_2$ , не содержащего  $Al(NO_3)_3$  снизится еще в 31 раз (см.  $\alpha_{3,6}$  и  $\alpha_{2,3}$ ).

Для катализаторов типа ГИАП-16, содержащих значительное количество соединений  $Ca$ , дополнительно образуется ряд:

$$\begin{matrix} & & \rightarrow & & \rightarrow & & & & \\ & \alpha_{1,5} & & \alpha_{1,4} & & \alpha_{4,5} & & \alpha_{2,5} & \\ & 3,34*10^{-22} & & 5,79*10^{-18} & & 5,77*10^{-5} & & 1,12*10^{-3} & \\ & & & & \rightarrow & & \rightarrow & & \\ & \alpha_{5,6} & & \alpha_{3,5} & & \alpha_{2,4} & & \alpha_{3,4} & \\ & 2,11*10^{-2} & & 1,27 & & 1,95 & & 2,4*10^4 & \end{matrix}$$

Из этих данных следует, что получение раствора  $Ni(NO_3)_2$ , свободного от  $Ca(NO_3)_2$  термодинамически наиболее вероятно, если в катализаторе присутствует только металлический никель и алюминат или карбонат кальция (реакции 1 и 5 или 1 и 4). Наличие и увеличение в катализаторе доли  $NiO$  и  $CaO*Al_2O_3$  приводит к снижению степени разделения никеля и кальция до  $3,4*10^{18}$  раз (см. пары реакций реакции 1 - 4 и 2 - 5). Присутствие в катализаторе  $NiO$  и  $CaCO_3$  приводит к тому, что в раствор, в первую очередь, будет

извлекается  $Ca(NO_3)_2$ , а  $NiO$  остается в твердой фазе ( $\alpha_{2,4} > 1$ ).

Раствор  $Ca(NO_3)_2$ , практически не содержащий  $Al(NO_3)_3$  можно получить, если в катализаторе содержатся  $CaCO_3$  и  $Al_2O_3$  (реакции 3 и 4), присутствие  $CaO \cdot Al_2O_3$  делает разделение солей кальция и алюминия практически невозможным, поскольку  $\alpha_{3,5} = 1,27$ .

Для никель-хромового катализатора, содержащего в своем составе  $Ni$ ,  $NiO$ ,  $NiCr_2O_4$  и  $Cr_2O_3$ , характерен ряд:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & \rightarrow & & \rightarrow & & \rightarrow & & \\ \alpha_{1,7} & & \alpha_{1,8} & & \alpha_{2,7} & & \alpha_{2,8} & & \alpha_{7,8} \\ 6,55 \cdot 10^{-23} & & 5,24 \cdot 10^{-22} & & 2,21 \cdot 10^{-4} & & 1,7 \cdot 10^{-3} & & 7,2 \end{array}$$

Наибольшей степени разделения, в данном случае, можно ожидать, если в отработанном катализаторе присутствует  $Ni$  и  $Cr_2O_3$  или  $NiCr_2O_4$ . Как и в случае алюмоникелевых катализаторов, наличие и увеличение доли  $NiO$  в отработанном катализаторе, приводит к снижению степени разделения до  $3,2 \cdot 10^{18}$  раз (пары реакций 2 – 8 и 1 – 8). В случае присутствия в отработанном катализаторе значительного количества хромата никеля, получение раствора  $Cr(NO_3)_3$ , свободного от  $Ni(NO_3)_2$  термодинамически маловероятно, поскольку  $\alpha_{7,8} = 7,2$ .

Использование в качестве реагента-растворителя азотной кислоты, которая может накапливаться в рассматриваемой системе, в отношении катализаторов, содержащих только возможные соединения никеля и алюминия, дает ряд значений степеней разделения для реакций (10 ÷ 12 и 15):

$$\begin{array}{ccccccccc} & & \rightarrow & & \rightarrow & & \rightarrow & & \\ \alpha_{10,15} & & \alpha_{10,12} & & \alpha_{11,15} & & \alpha_{11,12} & & \alpha_{12,15} \\ 2,24 \cdot 10^{-14} & & 9,62 \cdot 10^{-13} & & 2,24 \cdot 10^{-5} & & 1,05 \cdot 10^{-3} & & 2,33 \cdot 10^{-2} \end{array}$$

Наличие в катализаторах соединений  $Ca$  дает дополнительный ряд (реакции 10 ÷ 15):

$$\begin{array}{ccccccccc} & & \rightarrow & & \rightarrow & & \rightarrow & & \\ \alpha_{10,12} & & \alpha_{10,14} & & \alpha_{11,13} & & \alpha_{11,14} & & \\ 2,08 \cdot 10^{-12} & & 1,01 \cdot 10^{-12} & & 2,27 \cdot 10^{-3} & & 1,11 \cdot 10^{-3} & & \\ \rightarrow & & \rightarrow & & \rightarrow & & & & \\ \alpha_{14,15} & & \alpha_{13,15} & & \alpha_{13,14} & & \alpha_{12,14} & & \\ 2,23 \cdot 10^{-2} & & 1,1 \cdot 10^{-2} & & 0,48 & & 1,04 & & \end{array}$$

Для никель-хромового катализатора значения возможных, с термодинамической точки зрения, степеней разделения образуют ряд, уменьшающейся для реакций (10, 11, 16 и 17):

$$\begin{array}{ccccccccc} & & \rightarrow & & \rightarrow & & \rightarrow & & \\ \alpha_{10,16} & & \alpha_{10,17} & & \alpha_{11,16} & & \alpha_{11,17} & & \alpha_{16,17} \\ 2,32 \cdot 10^{-13} & & 1,67 \cdot 10^{-12} & & 2,53 \cdot 10^{-4} & & 1,82 \cdot 10^{-3} & & 0,14 \end{array}$$

Анализ последних трех рядов показывает, что при использовании азотной кислоты в качестве

реагента-растворителя, как и при использовании оксидов азота и воды, раствор нитрата никеля с наименьшим содержанием примесей алюминия, кальция или хрома, можно получить только если в отработанном катализаторе присутствует металлический никель, а остальные компоненты катализаторов - находятся в форме оксидов, алюминатов или хроматов. Причем, сравнение степеней разделения, например, для пар реакций (2, 3) и (11, 12), (2, 6) и (11, 15), (3, 6) и (12, 15), (2, 5) и (11, 14) и других, показывает, что близкие степени разделения при растворении катализаторов, как в системе  $NO - H_2O$ , так и в азотной кислоте, могут быть получены, если в отработанном катализаторе присутствуют только оксиды металлов, алюминаты и хроматы. При разделении смеси  $NiO$  и  $CaCO_3$  с помощью азотной кислоты в растворе, в первую очередь, будет образовываться  $Ca(NO_3)_2$ , а  $Ni(NO_3)_2$  – во вторую. При разделении этой же смеси в системе  $NO - H_2O$  – наоборот. В присутствии значительных количеств металлического никеля, термодинамическая вероятность получения раствора нитрата никеля, свободного от примесей алюминия или хрома в системе  $NO - H_2O$  в  $(3,2 \div 7,9) \cdot 10^9$  раз больше, чем при использовании как растворителя азотной кислоты (например, пары реакций (1, 3) и (10, 12), (1, 8) и (11, 17)).

Таким образом, термодинамическими расчетами показано, что при извлечении металлов из отработанных катализаторов в системе  $NO_x - H_2O$ -воздух-катализатор, раствор нитрата никеля с наименьшим содержанием примесей кальция, алюминия или хрома, может быть получен за счет непосредственного взаимодействия оксидов азота с металлическим никелем или его оксидом и оксидом алюминия или хрома (алюминатом никеля или кальция и хроматом никеля). Накопление в системе азотной кислоты приводит к существенному снижению степени разделения металлов. После растворения  $Ni$  или  $NiO$  отработанного катализатора и наличия в остатке от твердой фазы оксидов алюминия и хрома или алюминатов никеля или хрома, термодинамическая вероятность получения раствора нитрата алюминия или нитрата хрома, свободного от примесей никеля ничтожно мала.

#### Л и т е р а т у р а

1. Суворин А.В., Лобойко В.А., Савенков А.С., Суворин В.А.. Катализаторы металлосержащие отработанные. Классификация способов утилизации // Хімічна промисловість України №1 (108), 2012, 52 – 55.
2. ГОСТ 4055-78. Никель (II) азотнокислый 6-водный. Издание официальное. Москва: ИПК Издательство стандартов. 1998 – 9 с.
3. ГОСТ 3757-75. Алюминий азотнокислый 9-водный. Издание официальное. Москва: ИПК Издательство стандартов. 1990 – 8 с.
4. Суворин А.В., Казаков В.В., Роменський А.В., Суворина М.В.. Отработанные алюмоникелевые катализаторы нанесенного типа. Влияние условий пассивации на их физико-химические и технические

характеристики. // Хімічна промисловість України, № 5(94), 2009, С. 13-16.

5. Суворин А.В., Курса Н.Е. Методические указания к расчету предельной степени разделения веществ по термодинамическим и кинетическим данным.// Северодонецк, СТИ, 2003, 18с.

#### References

1. Suvorin A.V., Lobjko V.A., Savenkov A.S., Suvorin V.A.. Katalizatory metalloserzhashhie ot-rabotannye. Klassifikacija sposobov utilizacii // Himichna promislovist' Ukraini №1 (108), 2012, 52 – 55.
2. GOST 4055-78. Nikel' (II) azotnokislyj 6-vodnyj. Izdanie oficial'noe. Moskva: IPK Izda-tel'stvo standartov. 1998 – 9 s.
3. GOST 3757-75. Aljuminij azotnokislyj 9-vodnyj. Izdanie oficial'noe. Moskva: IPK Izda-tel'stvo standartov. 1990 – 8 s.
4. Suvorin A.V., Kazakov V.V., Romens'kij A.V., Suvorina M.V.. Otrabotannye aljumonikele-vye katalizatory nanosenogo tipa. Vlijanie uslo-vij passivacii na ih fiziko-himicheskie i tehni-cheskie harakteristiki. // Himichna promislovist' Ukraini, № 5(94), 2009, S. 13-16.
5. Suvorin A.V., Kursa N.E. Metodicheskie uka-zanija k raschetu predel'noj stepeni razdelenija veshhestv po termodinamicheskim i kineticheskim dannym.// Severodoneck, STI, 2003, 18s.

**Суворін О.В., Заїка Р.Г., Казаков В.В., Суворін В.О. Розрахунок за термодинамічними даними граничного ступеня розділення речовин в умовах хемосорбції оксидів нітрогену водною суспензією відпрацьованих каталізаторів**

*Наведено результати розрахунків за термодинамічними даними граничного ступеня поділу основних компонентів відпрацьованих нікель-вмісних каталізаторів при уловлюванні оксидів азоту їх водною суспензією і при взаємодії нітратною кислотою. Показано вплив складу відпрацьованих каталізаторів на термодинамічну можливість отримання індивідуальних розчинів нітратів металів в розглянутих умовах.*

**Ключові слова:** відпрацьоване каталізатор, компоненти, реагенти-розчинники, ступінь поділу, розрахунок, термодинамічні дані.

**Suvorin A.V., Zaika R.G., Kazakov V.V., Suvorin V.A. Calculations on thermodynamic data limit degree of separation of materials under conditions of nitrogen oxides chemisorption aqueous suspensions of spent catalyst**

*Results calculated according to the limiting thermodynamic degree of separation of basic components of spent nickel-containing catalysts in capturing nitrogen oxides, and their aqueous suspension by reacting with nitric acid. The influence of the composition spent catalysts thermodynamic possibility of obtaining individual-solutions of metal nitrates in these conditions.*

**Key words:** spent catalyst, components, reagents, solvents, the degree of separation, the calculation of the thermodynamic data.

**Суворін Олександр Вікторович** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології неорганічних речовин та екології, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля E-mail: [avsuvorin@rambler.ru](mailto:avsuvorin@rambler.ru).

**Заїка Раїса Григорівна** – кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри загальної та фізичної хімії, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля.

**Казаков Валентин Васильович** – доктор технічних наук, доцент, професор кафедри технології неорганічних речовин та екології, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля; Суворін Віктор Олександрович – аспірант кафедри технології неорганічних речовин та екології, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля.

*Рецензент: Глікін М.А.* – д.т.н., професор.

Стаття подана 24.01.2015