

А.В. СУВОРИН, д-р техн. наук, доц., ТИ ВНУ им. В. Даля,
Северодонецк,

В.А. ЛОБОЙКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,

А.С. САВЕНКОВ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

А.Г. ШУТИНСКИЙ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,

В.А. СУВОРИН, ЧАО «Северодонецкий ОРГХИМ», Северодонецк

ВЛИЯНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ОТРАБОТАННЫМИ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

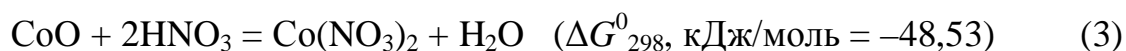
Приведены результаты исследований влияния концентрации азотной кислоты на состав продуктов ее взаимодействия с металлическим кобальтом в интервале температур 20 – 25 °С. Установлены интервалы концентраций азотной кислоты, при которых в качестве побочных продуктов взаимодействия преимущественно образуются нитрат аммония, азот и оксиды азота (I, II, IV). Определена область концентраций азотной кислоты, в которой при взаимодействии с кобальтом наблюдаются минимальные потери связанного азота. Показано, что доля реакций, приводящих к образованию NO и NO₂ как побочных продуктов при концентрации азотной кислоты более 10 %, превышает 15 % и в условиях совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса в системе с кобальтсодержащим катализатором достижение такой концентрации азотной кислоты не целесообразно.

Ключевые слова: Металлический кобальт, азотная кислота, концентрация, продукты взаимодействия, доля реакции, оксиды азота, азот, нитрат аммония.

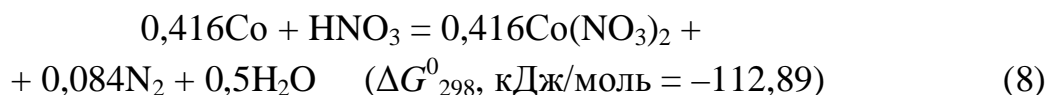
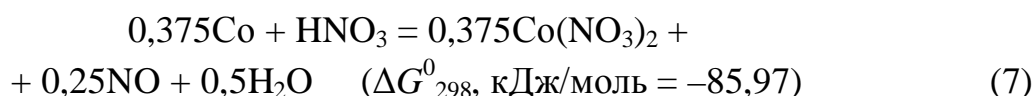
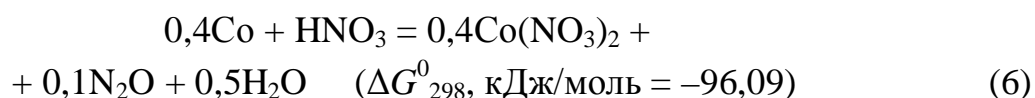
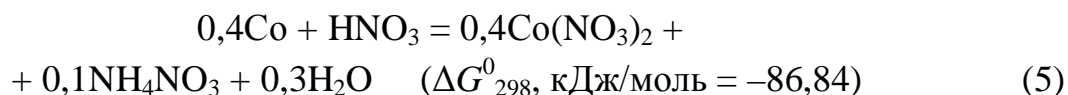
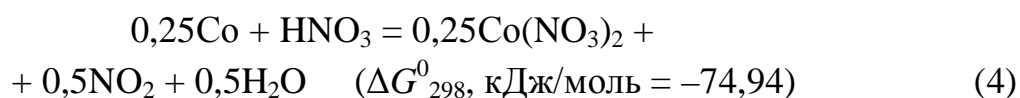
Введение. Совмещенный процесс хемосорбции оксидов азота NO и NO₂ из их смеси с воздухом и экстракции металлов из катализатора в водный раствор, находящийся в контакте с отработанным катализатором и являющийся одновременно хемосорбентом и экстрагентом, лежит в основе разрабатываемой ресурсосберегающей технологии утилизации отработанных катализаторов и отходящих нитрозных газов производств катализаторов [1]. Однако механизм этого совмещенного процесса остается до конца невыясненным.

Теоретическое обоснование. Предполагаем двухстадийный механизм процесса: первая стадия – образование азотной кислоты при хемосорбции NO и NO₂ водой и последующая – взаимодействие оксида кобальта (II) отработанного катализатора с образовавшейся кислотой, сопровождающееся экстракцией Co(NO₃)₂ в объем жидкой фазы по реакциям (ΔG^0_{298} , кДж/моль):

© А. В. Суворин, В.А. Лобойко, А.С. Савенков, А.Г. Шутинский, В.А.Суворин, 2014



Однако в отработанных катализаторах, например гидрирования адипонитрила Н2-90, кроме оксида присутствует и металлический кобальт. Доля металлического кобальта из всех кобальтсодержащих фаз, в зависимости от условий пассивации катализатора перед выгрузкой из реактора является переменной величиной и может достигать практически 100 %. Как показано термодинамическими расчетами [2], а также по аналогии с исследованными никель-содержащими системами [3], наличие металлического кобальта в катализаторе может привести к образованию побочных продуктов восстановления азотной кислоты, имеющих степень окисления азота от -3 до +4. В системе протекают следующие реакции:



В этой связи важно оценить фактический выход продуктов восстановления азотной кислоты металлическим кобальтом.

Результаты эксперимента. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Азот из баллона подавался в реактор-растворитель 1, снабженный полой самовсасывающей мешалкой и термостатом (на рисунке

не показан). Азот, пройдя через слой суспензии и содержащий газообразные продукты взаимодействия металлического кобальта с азотной кислотой, подавался последовательно в каплеуловитель 2, осушитель 3 (заполнен CaCl_2), проботборную колбу 4 и барботеры 5 и 6, заполненные 5%-ным раствором H_2O_2 и предназначенные для санитарной очистки газов. Расход газа контролировался по расходомеру 7.

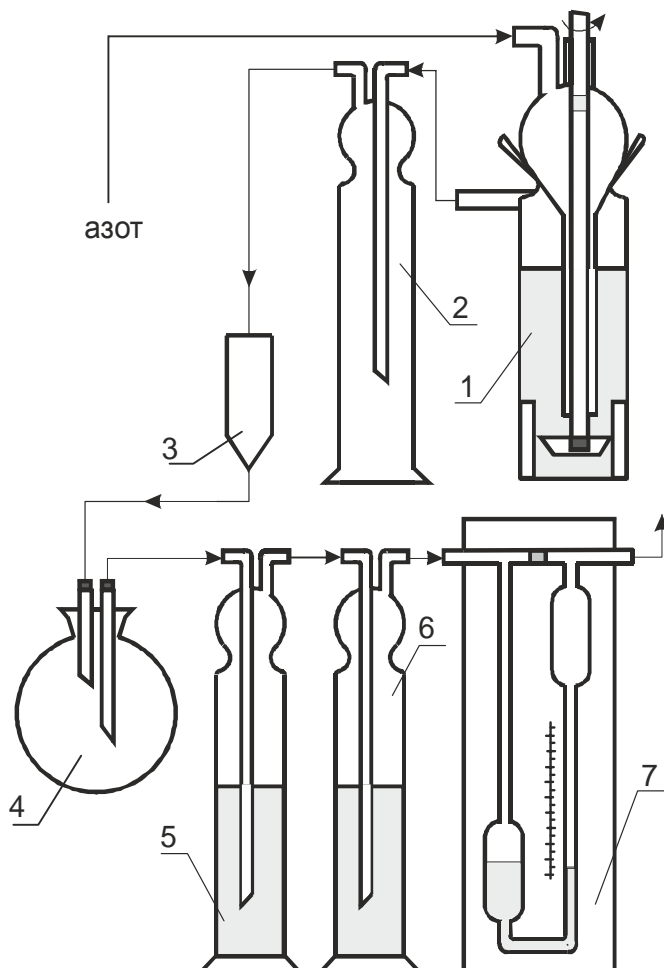


Рис. 1 – Схема экспериментальной установки: 1 – реактор-растворитель с полый самовсасывающей мешалкой; 2 – каплеуловитель; 3 – осушитель (хлоркальциевая трубка); 4 – проботборная колба; 5, 6 – емкости для санитарной очистки газа; 7 – расходомер.

Для экспериментов использовали порошкообразный металлический кобальт марки ПК1-у (по ГОСТ 9721-79) со средним размером частиц на уровне 5 мкм и растворы азотной кислоты с диапазоном значений концентрации 0,058 ÷ 26,1 масс. %. Эти растворы кислоты готовились из 65 %-ной азотной кислоты квалификации *чда* по ГОСТ 4467-77 разбавлением глубоко обессоленной водой с электропроводностью не более 300 мСм/м.

Суспензии были приготовлены из 0,4 дм³ кислоты соответствующей

концентрации и кобальта, количество которого рассчитывали исходя из не менее, чем 5-ти кратного избытка HNO_3 по реакции (4) выдерживали, перемешивая при температуре $23 \div 25$ °С, до момента замедления прироста концентрации Co^{2+} в растворе (8 ÷ 10 часов от начала эксперимента).

Эксперименты проводили при непрерывной продувке системы азотом с расходом $0,06 \div 0,6$ м³/час. Жидкую фазу периодически отбирали из реактора 1 и анализировали на содержание Co^{2+} и NH_4NO_3 с использованием известных методик [4]. Газовую фазу после осушки в осушителях (хлоркальциевые трубки) отбирали из пробоотборной колбы 4 в вакуумированные газовые пипетки и анализировали на содержание N_2O хроматографически по методике [5]. Содержание NO и NO_2 анализировали с помощью газоанализаторов ОКСИ-5М-4Н и Riken keiki (Model SC-7). Результаты анализа состава газовой и жидкой фаз трех параллельных групп опытов для каждой суспензии приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав газовой и жидкой фаз при растворении металлов в HNO_3

Концентрация HNO_3 , масс. %	Интервал времени $\Delta\tau$, час	ΔC в жидкой фазе, г/л		Газовая фаза, об. %		
		NH_4NO_3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	N_2O	NO	NO_2
0,058	3 ÷ 5	0,00011	0,0001	отс.	отс.	отс.
0,58	2 ÷ 5	0,00178	0,0163	отс.	отс.	отс.
1,16	2 ÷ 4	0,0069	0,0661	отс.	отс.	отс.
5,8	1,2 ÷ 2,5	0,051	0,693	отс.	отс.	отс.
8,7	1,2 ÷ 2,5	0,109	1,637	0,0495	отс.	отс.
14,5	0,5 ÷ 2	0,302	6,377	0,00026	0,037	0,028
26,1	2 ÷ 4,5	0,116	6,273	отс.	0,0068	0,0245

В общем процессе образования $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в растворах, доли реакций, протекающих с образованием побочного продукта NH_4NO_3 (η_1) и побочных продуктов N_2O , NO и NO_2 (η_3 , η_4 и η_5 соответственно) рассчитывали по формулам:

$$\eta_1 = \frac{\Delta C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \cdot 182,9}{\Delta C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2} \cdot 20} \quad (9)$$

$$\eta_i = \frac{C_{\text{гi}} \cdot V_{\text{г}} \cdot \Delta\tau \cdot M_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}}{100 \cdot 22,4 \cdot \Delta C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{п}} \cdot n_i}, \quad (10)$$

где $\Delta C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ и $\Delta C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$ – изменение концентрации нитрата аммония и нитрата кобальта в растворе за промежуток времени Δt , г/л; 182,9 – молекулярная масса $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; $20 = 80 \cdot 0,25$ – произведение молекулярной массы NH_4NO_3 и стехиометрического отношения $\text{NH}_4^+/\text{Co}^{2+}$ по реакции (5); C_{2i} – концентрация газа, об.%; V_2 – расход азота на продувку системы, м³/час; V_p – объем жидкой фазы, м³; n_i – стехиометрическое отношение $\text{NO}_x/\text{Co}^{2+}$ по реакциям (6), (7) и (4), соответственно: ($n_{\text{N}_2\text{O}} = 0,25$), ($n_{\text{NO}} = 0,667$) и ($n_{\text{NO}_2} = 2$).

В данных условиях доли реакций образования $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в растворе, протекающих с образованием побочного продукта N_2 по реакции (8) рассчитывались из балансового уравнения:

$$\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4 + \eta_5 = 1 \quad (11)$$

Результаты расчетов представлены зависимостями на рис. 2.

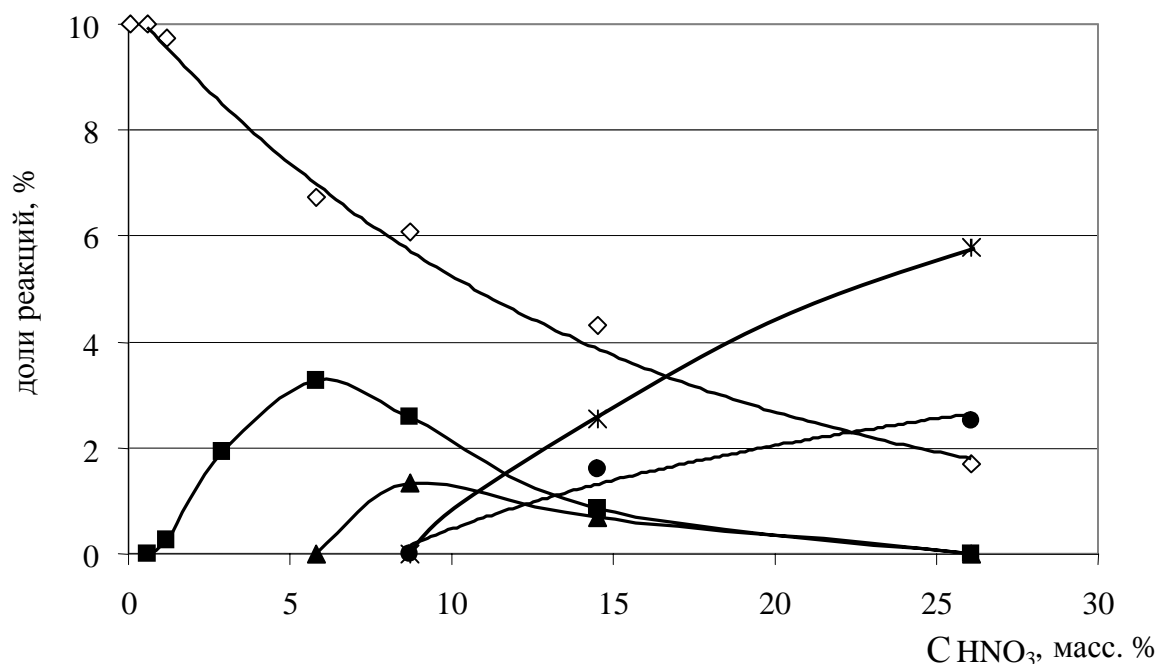


Рис. 2 – Зависимость доли реакций образования побочных продуктов взаимодействия Co с азотной кислотой от ее концентрации: побочные продукты: \diamond – NH_4NO_3 ; \blacksquare – N_2 ; \blacktriangle – N_2O ; \bullet – NO ; $*$ – NO_2 .

Выводы.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- процесс взаимодействия металлического кобальта с азотной кислотой в области 0,06 ÷ 0,1 масс. % протекает по реакции, сопровождающейся обра-

зованием в качестве побочного продукта только NH_4NO_3 , а в области концентраций >1 масс. % – NH_4NO_3 и газообразных продуктов.

- в интервале концентраций HNO_3 $0,06 \div 26$ масс. %, характерном для совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса имеет место потеря исходного связанного азота в количестве $18 \div 35$ %;

- минимальные потери связанного азота наблюдаются в области концентраций HNO_3 $0,5 \div 1,6$ масс. %;

- в области концентраций $\text{HNO}_3 >10\%$ масс имеет место высокий выход NO и NO_2 , как продуктов восстановления кислоты, и поэтому в этой области нельзя ожидать большой степени хемосорбции NO_x в совмещенном хемосорбционно-экстракционном процессе.

Учет этих данных позволяет с одной стороны регулировать содержание NH_4NO_3 в растворе азотнокислого кобальта, а с другой – воздействовать на потерю связанного азота в совмещенном процессе хемосорбции NO_x и экстракции Co^{2+} из отработанных кобальт-содержащих катализаторов.

Список литературы: 1. Суворин А.В. Промышленный круговорот катализаторов / А.В. Суворин, В.А. Суворин // Вісник східноукраїнського державного університету. – 2000. – № 4. – С. 209 – 215. 2. Суворин А.В. Термодинамическая оценка совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота и экстракции металлов из отработанных катализаторов / [А.В. Суворин, М.В. Суворина, А.Д. Доценко, А.С. Савенков] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2006. – № 11. – С. 86 – 90. 3. Дорофеева Н.М. Исследование процесса получения нитрата никеля [Н.М. Дорофеева, И.И. Калиниченко, А.Н. Мунькин и др.] // Химическая промышленность. – 1974. – № 8. – С. 43 – 46. 4. Клещев Н.Ф. Аналитический контроль в основной химической промышленности / [Н.Ф. Клещев, Т.Д. Костыркина, Г.С. Бескова, Е.Т. Моргунова]. – М.: Химия, 1992. – 272 с. 5. Методика определения объемной доли закиси азота хроматографическим методом. – Северодонецк: ЗАО «Северодонецкое объединение азот», 2005. – 18 с.

Bibliography (transliterated): 1. Suvorin A.V. Promyshlennyy krugovorot katalizatorov (Industrial catalysts cycle) / A.V. Suvorin, V.A. Suvorin // Visnyk skhidnoukrajinskoho derzhavnoho universytetu. – 2000. – № 4. – P. 209 – 215. (in Russian) 2. Suvorin A.V. Termodinamicheskaya ocenka covmeshchonogo processa hkemosorbicii oksidov azota i ekstrakcii metallov iz otrabotannykh katalizatorov (Thermodynamic evaluation of the combined process of chemisorption of nitrogen oxides and the extraction of metals from spent catalysts) / [A.V. Suvorin, M.V. Suvorina, A.D. Docenko, A.S. Savenkov] // Visnyk NTU “KhPI”. – 2006. – № 11. – P. 86 – 90. (in Russian) 3. Doropheyeva N.M. Issledovaniye processa polucheniya nitrata nikelia (Investigation of the process of obtaining nickel nitrate) / [N.M. Doropheyeva, I.I. Kalinichenko, A.N. Munkin i dr.] // Khimicheskaiya promyshlennost – 1974. – № 8. – P. 43 – 46. (in Russian). 4. Kleshev N.Ph. Analiticheskiy control v osnovnoy khimicheskoy promyshlennosti (Analytical control of the basic chemical industry) / [N.Ph. Kleshev, T.D. Kostyrkina, G.S. Beskova, E.T. Morgunova]. – Moskow: Khimiya, 1992. – 272 p. (in Russian). 5. Metodika opredeleniya ob'yomnoy doli zakisi azota khromatographicheskim metodom (Method of determining the volume fraction of nitrous oxide by chromatographic method) – Severodonetck: ZAO «Severodonetckoye ob'jedininiye azot», 2005. – 18 p. (in Russian).