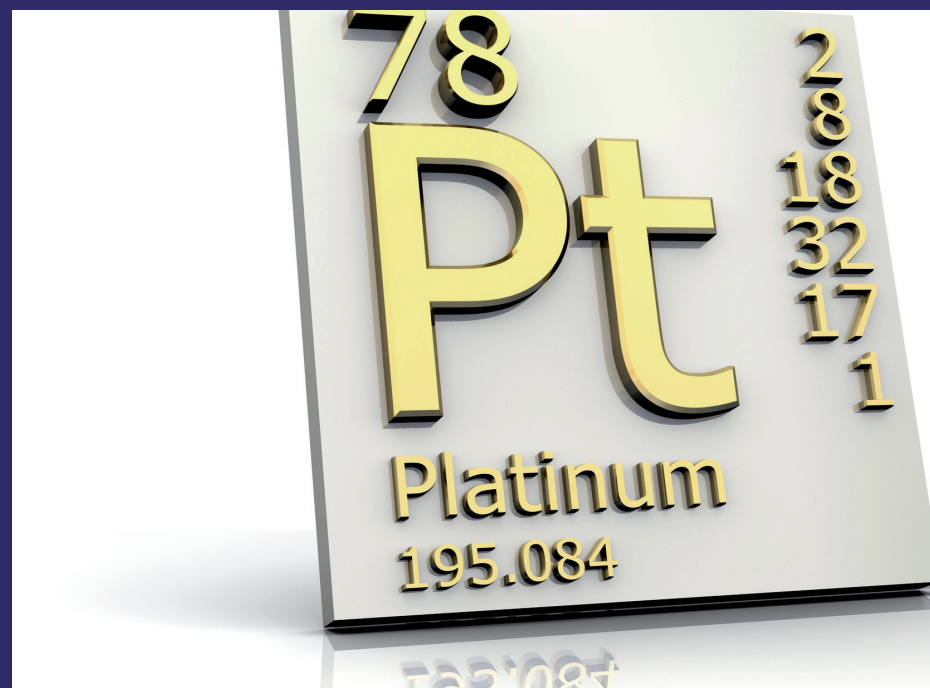
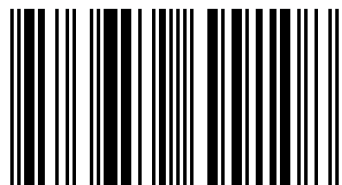


Катализаторы на основе платины, палладия и родия являются самыми эффективными для получения азотной кислоты, однако они имеют высокую стоимость, а их потери составляют до 30%. В книге дан анализ существующих методов снижения потерь платиновых металлов и обосновано использование адсорбента на основе соединений кальция. Особое внимание уделено теоретическим исследованиям взаимодействия компонентов адсорбента между собой, что позволило установить оптимальный состав адсорбента с точки зрения эксплуатационных свойств, а также исследованиям взаимодействия платиновых металлов с материалом адсорбента и реакционной смесью. Впервые детально рассмотрены вопросы улавливания не только платины, но также родия и палладия. Обширные исследования по влиянию состава адсорбента на технологические параметры такие как прочность, влагопоглощение, пластичность массы и др. позволила выбрать оптимальный состав сырья и предложить технологические схемы как на основе природных сырьевых компонентов, так и на основе чистых химических веществ. В книге приведены экономические показатели технологии как производства, так и использования адсорбента, которые были подтверждены промышленными испытаниями.

Адсорбент улавливания платины



Козуб П.А.: Харьковский политехнический институт, каф. химической технологии неорганических веществ, катализа и экологии, инженер химик-технолог (1993). Кандидат технических наук (1997). Научный сотрудник (1997). Доцент (2000). Лионский университет, магистр, экологический менеджмент (2000). Учредитель ЧФ СИТ (2000). Докторант НТУ "ХПИ" (2008-2011).



978-3-659-69910-8

Козуб, Козуб, Дейнека

Павел Анатольевич Козуб
Светлана Николаевна Козуб
Дмитрий Николаевич Дейнека

Исследования и технологии

Адсорбент улавливания платиновых металлов в производстве азотной кислоты

 **LAMBERT**
Academic Publishing

**Павел Анатольевич Козуб
Светлана Николаевна Козуб
Дмитрий Николаевич Дейнека**

Исследования и технологии

**Павел Анатольевич Козуб
Светлана Николаевна Козуб
Дмитрий Николаевич Дейнека**

Исследования и технологии

**Адсорбент улавливания платиновых металлов
в производстве азотной кислоты**

LAP LAMBERT Academic Publishing

Рассмотрено и рекомендовано к публикации Институтом проблем материаловедения им.И.М.Францевича Национальной академии наук Украины.

Рецензенты:

Баглюк Г.А., д.т.н., заместитель директора Института проблем материаловедения им.И.М.Францевича Национальной академии наук Украины, г. Киев, Украина.

Панасенко В.А., д.т.н, проф., начальник научно-технического отдела Государственного учреждения «Государственный научно-исследовательский и проектный институт основной химии» (ГУ «НИОХИМ»), г.Харьков, Украина.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
РАЗДЕЛ 1. МЕТОДЫ СОКРАЩЕНИЯ ПОТЕРЬ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	6
Причины потерь платинового катализатора	6
Применение неплатиновых катализаторов	11
Использование двухступенчатых катализаторов	14
Применение платиноулавливающих металлов, фильтров и механических устройств	16
Использование адсорбентов на основе оксидных композиций	20
РАЗДЕЛ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АДсорбЕНТА	24
Методология термодинамических расчетов	24
Взаимодействия между основными компонентами адсорбента	28
Взаимодействие платины, палладия, родия и компонентов адсорбента с реакционным газом	39
Взаимодействия компонентов адсорбента с соединениями платины, палладия и родия	46
Взаимодействие компонентов адсорбента с соединениями поливалентных металлов	50
РАЗДЕЛ 3. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АДсорбЕНТА	56
Выбор основных компонентов адсорбента для улавливания металлов платиновой группы	56
Образование прочностной структуры адсорбента	58
Физико-химические свойства адсорбента на основе оксида кальция	67
Влияние оксида магния на физико-химические свойства адсорбента	74
Зависимость эксплуатационных свойств адсорбента от состава и условий приготовления	79

РАЗДЕЛ 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С КОМПОНЕНТАМИ АДсорбЕНТА	89
Взаимодействие платины с компонентами адсорбента	89
Взаимодействие палладия с компонентами адсорбента	95
Взаимодействие родия с компонентами адсорбента.....	99
РАЗДЕЛ 5. ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ	102
Технологическая схема производства	102
Оптимальные параметры технологического процесса	109
Экономические показатели технологии	119
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	123
ПРИЛОЖЕНИЕ А	140
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	144

ВВЕДЕНИЕ

Платина, палладий и родий находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе химической, в качестве катализаторов для технологических процессов. При этом, мировой уровень использования платиновых металлов увеличивается с каждым годом, а средний прирост их добычи уменьшается.

Стоимость одного грамма платины в последние годы составляет 30-40, палладия – 10-25, родия – 160-190 долларов США [1]. При этом ежегодные потери платиноидов в производстве азотной кислоты составляют до 600 кг, что составляет до 3-5% себестоимости производимой азотной кислоты. Поэтому решение вопроса о снижении безвозвратных потерь благородных металлов в различных химических производствах, в том числе азотной на сегодняшний день является очень актуальной технологической задачей.

Очень часто в качестве методов уменьшения этих потерь применяются использование фильтров из неорганических материалов, которые устанавливаются непосредственно после котлов – утилизаторов, и механическое извлечение поверхностного слоя со стенок аппарата. Однако эти методы обладают с рядом существенных недостатков, таких как низкая степень улавливания, трудоемкость, значительные затраты времени, сложность последующего извлечения платины. Кроме того, часть платиноидных металлов все равно не задерживаются таким образом в аппаратуре и безвозвратно теряются.

Поэтому в последние десятилетия получили распространение методы основаны на адсорбции платиноидных металлов. 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. Однако при протекании обменной реакции в результате сорбции палладиевой сеткой теряемых частиц, происходят безвозвратные потери палладия. Поэтому 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.

Использование адсорбентов на основе соединений щелочноземельных металлов является не менее эффективным методом снижения их потерь, который позволяют улавливать теряемые частицы непосредственно в контактном аппарате не только механически, но и за счет химического взаимодействия платины с компонентами массы. Как правило, в качестве такого адсорбента используется композит на основе доломита или оксида и хлорида кальция, который обладает

высокой степени улавливания всех платиноидных металлов. Однако и он обладает рядом существенных недостатков, таких как: высокая гигроскопичность, сложность установки в реактор, низкая термостойкость, значительная степень усадки при прокаливании.

Поэтому создание адсорбента, который бы удовлетворял всем предъявляемым к его эксплуатационным характеристикам требованиям, позволит снизить безвозвратные потери катализатора в производстве азотной кислоты, упростить дальнейшую переработку платиновых металлов и вернуть их в производственный технологический цикл.

В основе разработки состава сорбента устойчивого к агрессивным средам в условиях проведения технологических процессов получения азотной и синильной кислоты с высокой степенью улавливания и низкой стоимостью лежат тщательные исследования физико-химических свойств многокомпонентных систем, включающих оксиды щелочно-земельных металлов, которые практически полностью отсутствуют в литературе, исследуя химизма и свойств многокомпонентных систем, содержащих хлориды и оксиды щелочноземельных металлов, а также анализ их влияния на процессы сорбции платиноидов.

Очень важной частью исследований является термодинамическая оценка возможности образования соединений благородных металлов и их возможных путей их взаимодействия с компонентами адсорбента и реакционной средой, что позволило подобрать оптимальный состав адсорбента.

Выбор технологических решений был основан на результатах экспериментальных исследований химизма процессов протекающих в массе адсорбента и химизма образования прочностной структуры, исследований влияния содержания компонентов на физико-химические свойства адсорбента на стадии его приготовления и последующей эксплуатации. Это позволило разработать принципиальную технологическую схему и обосновать выбор исходного сырья для приготовления адсорбента.

Для определения химического состава сырья и готового продукта использовали химические и физико-химические (атомно-абсорбционный, спектрофотометрический, лазерной и атомной масс-спектрометрии) методы исследований. Анализ химического состава отработанного адсорбента проводили с использованием рентгенофазовых методов исследований. Дифференциальный термический анализ образцов адсорбента проводили на дериватографе F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фирмы MOM (Венгрия).

Исследование микроструктуры отработанных образцов адсорбента, формы и размера частиц проводили методами оптической микроскопии. Измерение

прочности адсорбента проводили на исследовательской машине LOSENHAUSENWERK (Германия) с допуском 1 %.

Определение химического и гранулометрического состава проводили с использованием стандартных методик. Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась на базе методов математической статистики.

Наконец, следует отметить наличие опытно-промышленной проверки технологии с наработкой опытной партии и испытанием ее в реальных производственных условиях, что позволяет рекомендовать данную технологию как альтернативу существующим системам улавливания металлов платиновой группы в производстве азотной и сильной кислот.

РАЗДЕЛ 1. МЕТОДЫ СОКРАЩЕНИЯ ПОТЕРЬ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Причины потерь платинового катализатора

Процесс производства азотной кислоты, как известно основанный на контактном окислении аммиака, который протекает по реакции (1.1) [2]:



В качестве катализатора этого процесса применяется катализатор на основе сплавов платиновых металлов [3], обладающих высокой твердостью, механической прочностью и устойчивостью к коррозии [4 - 7]. Для улучшения механических свойств платины наиболее широко используют добавки иридия [8], рутения и родия [9], из которых иридий обладает максимальной механической прочностью, а родий наиболее устойчив при высоких температурах [10].

В производстве азотной кислоты нашли широкое применение платино-родиевые катализаторы, содержащие 5 – 10 % масс. родия. Такой состав катализатора позволяет увеличить степень превращения аммиака на 2,5 – 3 % отн., по сравнению с выходом оксида азота на чистой платине, и при высоких температурах реакции 973 – 1223 К обеспечивает необходимую механическую прочность катализаторного сплава [11].

Хорошо зарекомендовали себя сплавы с добавлением палладия, которые обеспечивают степень превращения аммиака 94 – 97 % отн. [12].

В литературе имеются данные, что разработан каталитический сплав содержащий, % масс.: 45 – 55 Pt, 30 – 40 Pd, 5 – 7 Rh и 5 - 15 Au. По данным авторов работы [13], такой катализатор по активности превосходит платино – родиевый.

Применяется катализатор, полученный из листового металла, содержащий платину, палладий и родий, % масс.: 75 – 82 платина, 15 – 22 палладий и 2 – 3,5 родий. В катализатор могут быть добавлено золото, железо и иридий в количестве от 0,07 до 0,15 % масс. [13]. При использовании данного катализатора потери благородных металлов снижаются на 15 – 20 % масс. Кроме того, такой катализатор менее чувствителен к катализаторным ядам [14, 15], а конверсия аммиака достигает 97 – 98 % отн.

Для контактного окисления аммиака в производстве азотной кислоты чаще всего используются платиновые сплавы следующих составов, % масс.: сплав № 1: 92,5 – Pt, 4 – Pd, 3,5 – Rh и сплав № 5: 81 – Pt, 15 – Pd, 3,5 – Rh, 0,5 – Ru [8, 16 - 18].

Платиновые катализаторы изготавливаются в виде вязаных или плетеных сеток с диаметром нити $9 \cdot 10^{-5}$ г и числом плетений 1024 на 1 см^2 [19 - 22] и устанавливаются в верхней части аппарата окисления аммиака [23 - 25].

Любое каталитическое превращение нередко сопровождается процессами изменения морфологии поверхности металлических катализаторов (каталитической эрозией). Существенное изменение структуры катализатора происходит и в процессе окисления аммиака [2, 26].

Так, в процессе работы под воздействием высокой температуры, реакционной среды, в результате присутствия различных примесей в воздухе (особенно железа, кремния) и других факторов, катализаторные сетки видоизменяются, наблюдается утолщения и разрыхления нитей, постепенное их разрушение с образованием потерь дорогостоящего катализатора. Поэтому потери катализаторов зависят не только от физико-механических свойств сплава, из которого они состоят, но и от местоположения каждой сетки в комплекте и от условий технологического процесса [27, 28].

Так в работе [29] было установлено, что основная доля потерь приходится на сетки, расположенные первыми по ходу газового потока. Отмечено также, что они теряют в 2,5 - 25 раз больше платиноидов, чем сетки, расположенные последними в катализаторном комплекте и максимальное значение потерь приходится не на первую, а на вторую сетку.

Уменьшение же линейной скорости газового потока способствует увеличению потерь первых по ходу газа сеток, а при увеличении ее наблюдается уравнивание потерь между всеми сетками в комплекте. Установлено, что в технологических схемах, работающих под давлением 0,716 МПа, первые сетки теряют 16-17 %, а последние 8-9 % своей массы [29].

До настоящего времени не существует единой точки зрения на механизм образования потерь платиноидного катализатора и факторах, влияющих на этот механизм. Наиболее полное представление о причинах, вызывающих эти потери, позволило бы значительно сократить количество теряемых благородных металлов. В связи с этим были проведены многочисленные исследовательские работы.

Так, например, в работе [30] предполагалось, что в высокотемпературной зоне реакции основной причиной потерь платины является понижения температуры ее сублимации в результате внедрения атомарного водорода в кристаллическую решетку платины при условии ее работы в качестве катализатора, и высказывалось предположения об окислительном характере потерь платинового катализатора.

Однако, это научное предположение не нашло подтверждения в более поздних работах. Ряд исследований [31] ученых разных стран показал, что в

условиях технологического процесса упругость пара платины очень мала. Таким образом, сублимация ее возможна только в очень незначительном количестве, совершенно несоизмеримом с возникающими в процессе работы потерями.

Большое количество исследований было проведено по изучению поверхности платиновых катализаторов.

В работе авторов [19] сделан вывод об изменении поверхности катализаторной сетки в результате непосредственно процесса окисления аммиака и прямой зависимости величины потерь платиноидов от количества окисляемого аммиака и температуры проведения процесса. Увеличение потерь платинового катализатора в схемах под давлением, объясняется тем, что процесс идет при более высокой температуре, по сравнению с работой при атмосферном давлении. Кроме того, отмечено, что на величину потерь влияет вибрация сеток под действием газового потока и температура подогрева аммиачно-воздушной смеси.

Авторами [32] описано изменение морфологии сетки платинового катализатора окисления аммиака в области температур 1020 – 1220 К, состоящее в заметном её фасетировании. Термическое фасетирование проявляется в образовании на поверхности металла микрограней и появлении различных поверхностных дефектов. Причем, в условиях реакции изменения, происходящие с платиновым катализатором, выражены намного сильнее, чем под воздействием отдельно взятого любого из реагентов при сравнимых температурах. По-видимому, как отмечают авторы [33], реакционноспособные газы способствуют выделению на поверхности катализатора реакционного тепла, что приводит к его локальному перегреву.

Также было определено, [34 - 36] что при давлении 10^{-2} Па и комнатной температуре на поверхности платины начинает образовываться монослой кислорода. Повышения температуры до 473 - 1073 К способствует увеличению количества монослоев, при этом увеличивается скорость поглощения. При 1073 К образуется около 300 монослоев, кислород почти целиком проникает в середину кристаллической решетки.

В работе [37] исследование катализаторов с использованием металлографического микроскопа при температуре 1273 К, позволили установить, что различная газовая среда по-разному влияет на состояние поверхности катализатора. Под влиянием аммиачно-воздушной смеси быстро возрастает удельная поверхность. Возникают сначала зерна и каналы глубиной 0,5-1,0 мкм, затем изменяется поверхность зерна, исчезают границы между зернами, увеличивается, число и глубина каналов и поверхность целиком деформируется. Такие изменения характерны только при влиянии аммиачно-воздушной смеси и

исключаются при использовании других газовых смесей, т.е. изменение поверхности связано именно с процессом окисления аммиака. Высказаны предположения о том, что, кроме основных реакций, процесс окисления аммиака может включать в себя разложение аммиака и окисления продуктов разложения (оксид азота образуется при непосредственном взаимодействии активного атомарного азота и кислорода). В этой же работе отмечено, что соли легкоплавких металлов, таких как медь, магний, калий, натрий, свинец образуют легкоплавкие сплавы с катализатором, что приводит к образованию интенсивных его потерь в местах образования таких сплавов. Рассчитано, что до 15 % масс. от величины общих потерь платинового катализатора следует отнести именно за счет этих явлений.

Изучение фазового состава поверхностных слоев на платине в работе [38] показало, что при температуре 1123 K в атмосфере кислорода слои состоят из смеси оксидов PtO, Pt₃O₄ и PtO₂ толщиной в несколько десятков микрон, причем основная доля приходится на оксид платины (IV). С увеличением температуры фазовый состав оксидной пленки изменяется в количественном соотношении. При температуре выше 1473 K основную долю в пленке составляет оксид платины (II), что связано с термической стабильностью высших оксидов платины. Оксид платины (IV), при этом, диссоциирует на платину и кислород при температуре 833 K [39].

Подтверждением окислительного механизма потерь являются работы ряда польских ученых [34 – 36, 40] и, кроме того, исследования советских ученых [41 - 44], которые показали высокую сорбционную способность платины к кислороду при высоких температурах.

Сложность технологического процесса, влияние реакционной среды на образование потерь была проверена авторами [45, 46] при использовании в качестве катализатора PtO₂. Оксид платины (II) оказался высокоактивным и, к тому же, работающим без предварительной активации, а при анализе после эксперимента в составе катализатора, кроме PtO₂, обнаружили наличие металлической платины. Эти исследования являются еще одним подтверждением окислительного механизма потерь платинового катализатора.

Потери платины в виде PtO₂ подтверждаются исследованием структуры катализатора с помощью сканирующего электронного микроскопа [47]. Установлено, что травление катализатора происходит гораздо слабее, чем в смесях. Предполагается, что основная потеря массы катализатора происходит в результате реакции:



Величина граничного слоя процесса находится в пределах 10^{-1} мм, средний свободный пробег молекул около 1 мкм. Возникновение такого слоя характеризуется ламинарным режимом потока и высоким градиентом температур. Определено [31], что платиновый катализатор теряется по линейной зависимости от температуры. Рентгеноструктурный анализ паров платины позволил установить, что они состоят из оксидов платины, а металлографический подтвердил равномерное распределение реакции по всей поверхности катализатора.

Такой механизм образования потерь хорошо согласуется со свойствами платиновых металлов [48, 49]. Так, палладий под действием кислорода превращается в PdO, в то время как платина при нагревании в атмосфере кислорода окисляется только с поверхности и образует оксид PtO₂ [50].

Авторами работ [12] были проведены исследования по изучению взаимодействия кислорода с чистой платиной, а также с Pt – Rh и Pt – Rh – Ru катализаторными сплавами. Показано, что тепловая обработка платинового кристалла ($T = 800 - 900$ К, $p = 0,1$ МПа) способствует появлению на его поверхности одного – двух монослоев оксида платины (II) толщиной около 0,7 нм. Исследования с платиновыми сплавами проводились при температурах 1163 и 1373 К. В результате реакции катализаторных сплавов с кислородом образовывались летучие оксиды PtO₂, RhO₂ и PdO. Также отмечено, что увеличение концентрации палладия в сплаве приводит к уменьшению скорости образования этих оксидов. В то же время было установлено, что скорость образования летучего оксида палладия во много раз ниже, чем оксидов платины и родия.

Оксид палладия (II) был обнаружен только при температуре выше 1573 К. В связи с этим предполагается, что при 1163 и 1373 К PdO образуется в результате испарения палладия и последующего его окисления в газовой фазе, а не вследствие непосредственного окисления этого металла на поверхности катализатора, как в случае PtO, и RhO₂.

Таким образом, можно предположить, что присутствие в поверхностном слое катализатора неактивного по отношению к кислороду палладия препятствует образованию диоксидов платины и родия, и тем самым, способствует снижению потерь в Pt – Rh – Pd катализаторе.

Данные выводы нашли подтверждение в работе [9, 51], в которой приводятся результаты сравнительного исследования потерь платины с платинородиевых и платинопалладиевых катализаторных сеток, а также результаты влияния палладиевого компонента в сплавах на потери платины при окислении аммиака.

В работе [52] разработана статистическая модель, которая описывает потери массы Pt - Rh сеток в процессе окисления аммиака и на основании которой была

установлена обратно пропорциональная зависимость между относительной скоростью потери массы и диаметром проволоки в сетке.

Изучения структуры теряемых катализаторных частиц свидетельствует о двойственном характере потерь: механическом и химическом. Механическая эрозия заключается в разрушении поверхности катализаторных сеток и уносе теряемых частиц потоком газа [35]. Химические потери возникают за счет испарения оксидов платины, и частично, в небольших количествах, - паров платины [34, 37].

В зависимости от условий процесса величина механических потерь составляет 30-60 % от общих потерь [37]. Изменяется эта величина в зависимости от многих факторов: скорости газового потока, присутствия в нем примесей, температуры процесса, времени работы, количества перерабатываемой газовой смеси и парциального давления кислорода в ней.

Таким образом, вышеприведенный обзор литературных данных свидетельствует об отсутствии единого взгляда на механизм потерь платинового катализатора окисления аммиака.

Из всех перечисленных теорий наиболее всего вероятной, по нашему мнению, является двойственный механизм потерь [19, 53], согласно которому в зависимости от технологических условий в процессе окисления аммиака платиноидные сетки теряют драгоценные металлы в виде механических частиц 30-70 %, в виде PtO₂ и, в очень незначительном количестве, в виде паров платины (в результате её сублимации) [26].

Применение неплатиновых катализаторов

Дефицитность дорогостоящих платиновых металлов, а также рост мировых цен [1, 54 - 56] на них обуславливает необходимость проведения исследований с целью поиска простых и дешевых их заменителей при изготовлении катализаторов для процессов каталитического окисления аммиака.

Одним из направлений данных исследований является разработка наносных катализаторов. В качестве носителей обычно используют оксид алюминия, нержавеющей сталь или нихром [57]. Возможно применение других тугоплавких оксидов, в частности, оксида титана и циркония [58]. Так, в работе [13] рассмотрен катализатор, который представляет собой интерметаллическое соединение металлов платиновой группы с алюминием, скандием, иттрием, лантаноидом, титаном, цирконием, гафнием, ванадием, ниобием или танталом на носителе, в качестве которого служит тугоплавкий оксид, нанесенный в виде покрытия на подложку.

В качестве катализаторов могут использоваться также элементы типа железа различной формы, на которые наносится алюминиевое покрытие и, после соответствующей обработки, пропитываются водным раствором H_2PtCl_6 . Для каталитического окисления аммиака до оксида азота (II) может использоваться палладий, нанесенный на сплав, содержащий никель и хром.

В некоторых случаях применяется катализатор, представляющий собой сотовую конструкцию из термостойкого неорганического материала с сформованным на нем слоем Al_2O_3 . На него наносится платиновый или смешанный контакт, содержащий платину и оксид кобальта (II) в количестве 0,1- 2,0 % масс. [59].

В литературе [60] имеются данные, где в качестве носителя предлагается использовать активированный уголь, который обрабатывается и пропитывается раствором соли благородного металла или металла VIII группы периодической таблицы.

Другим способом снижения потерь платиновых металлов в производстве азотной кислоты является использование катализаторов на основе оксидов других металлов, т.е. использование неплатиновых катализаторов [61 - 63].

В качестве неплатиновых катализаторов используют оксиды каталитически активных металлов, например, железа, висмута, кобальта, хрома, молибдена. Для повышения селективности, термостойкости, механической прочности таких контактов оксиды этих металлов спекают с огнеупорными оксидами, предпочтительно магнезия, кремния, циркония и др. [64 - 66].

В качестве катализаторов могут использоваться шпинели типа MeFe_2O_4 , где металлы, такие как Ba, Ca, Sr являются носителями для железооксидного катализатора [62], или сложные оксидные системы общей формулы $(\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z)_k(\text{Me}_m\text{O}_n)_l$, где A – катионы Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Ln или их смеси; B – катионы Mn, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, V или их смеси; Me_mO_n – оксиды Al, Si, Zr, Cr, алюмосиликаты или оксиды редкоземельных элементов [67]. Также известны катализаторы на основе Mn, La, Ba, Sr на носителе - Al_2O_3 [68].

В литературе имеются сведения о катализаторе приготовленном путем пропитки носителя, состоящего из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, раствором пероксида ванадила. По данным авторов работы [69], степень конверсии аммиака на нем достигает 99,5 % отн. Однако не приводится информация о стабильности работы этого катализатора.

В работах [70, 71] предлагается новая структура катализатора, состоящая из подложки покрытой соединениями кобальта, цезия или циркония.

Авторами [72 - 75] было установлено, что в температурном интервале 1023 – 1073 К высокую активность и селективность по отношению к окисляемому аммиаку проявляет чистый оксид железа.

В литературе приводится информация [76] о катализаторе, разработанном на основе оксида железа (III) с добавлением оксида магния и оксида циркония, однако он обладает низкой производительностью по аммиачно-воздушной смеси и не способен эффективно работать при температуре более 1173 К.

Известно большое количество катализаторов на основе оксида железа (III) с добавлением цирконата бария, оксида магния, оксида цинка или никеля. В реакции окисления аммиака он проявляет недостаточно высокую селективность и требует в связи с этим дополнительного расхода аммиачно-воздушной смеси.

Авторами работы [13] разработан катализатор, в состав которого входит (% масс.): оксид железа (III) – 85 - 90 и оксид хрома (III) – 10 - 15, но он быстро теряет свою активность к окислению аммиака при повышении температуры более 1123 К.

Получен катализатор на основе оксида железа (III) с добавлением оксида хрома и оксида бериллия [77]. Он эффективно работает при температуре 1023 К и времени контактирования $\tau = 0,55 \cdot 10^{-2}$ с. В таких условиях выход оксида азота (II) составляет 96-97 % отн. Однако повышение температуры контактирования до 1173-1223 К приводит к падению степени конверсии аммиака до 85 % отн.

В работах [78, 79] исследованы фазовые и химические составы железоскандиевых и железогаллиевых катализаторов и установлено, что селективность данных катализаторов по оксиду азота коррелирует с энергией связи адсорбированного кислорода с поверхностью соединений и изменяется в зависимости от соотношения компонентов.

Одним из новых направлений в производстве неплатиновых катализаторов является синтез аэрогелей. Так, в частности, в работе [80] предлагается использовать в качестве катализатора окисления аммиака низкотемпературный аэрогель на основе $\text{MnO}_x - \text{SiO}_2$.

Обобщая результаты различных исследований, авторы [81, 82] пришли к выводу, что самой высокой активностью и селективностью из оксидов обладает Co_3O_4 [76, 78, 81, 83]. Однако необходимым условием сохранения высокой селективности является температурный интервал 1033 – 1053 К, а это приводит к снижению содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси до 9,0 – 9,5 %, а также к снижению давления и температуры подогрева воздуха. Кроме того, Co_3O_4 является чувствительным к воздействию катализаторных ядов, в частности серы и поэтому его применение требует дополнительной очистки технологического воздуха. Также следует отметить, что при повышении температуры Co_3O_4 разлагается до CoO , который обладает меньшей селективностью в отношении окисления аммиака.

Вторым по активности является Cr_3O_4 . Для которого характерно то, что температурный интервал его максимальной селективности лежит в пределах 1173 –

1193 К, но при этом наблюдается процесс его частичного разложения до Cr_2O_3 , для которого повышение температуры способствует сублимации. Введение различного рода добавок повышает термостойкость и стабильность Cr_3O_4 , однако, это приводит к снижению селективности и активности катализатора [74].

Таким образом, неплатиновые катализаторы обладают рядом существенных недостатков, основные из которых - высокая температура зажигания, узкий температурный интервал работы и т.д. Кроме того, на оксидных катализаторах время, необходимое для полного превращения аммиака в оксид азота (II) на два порядка больше, по сравнению с платиной, что приводит к увеличению вероятности протекания побочных реакций. Фактический же выход оксида азота (II) на неплатиновых катализаторах находится в пределах 90-92 % отн.

На основании литературного анализа можно сделать вывод о том, что главный недостаток неплатиновых оксидных катализаторов заключается в том, что на них не достигается устойчивая и эффективная степень окисления аммиака до оксида азота (II), по сравнению с платиновыми контактами. Это является основной причиной, по которой ни один из разработанных оксидных катализаторов не нашёл широкого применения в производстве азотной кислоты.

Использование двухступенчатых катализаторов

В настоящее время предпочтение отдается, так называемому, двухступенчатому окислению аммиака, как одному из методов снижения удельных вложений платиноидов в технологии производства азотной кислоты. Двухступенчатая контактная система окисления включает в качестве первой ступени использование сеток из платинового сплава, а в качестве второй - слой оксидного неплатинового катализатора [17, 74].

В схемах под атмосферным давлением в качестве второй ступени применяется дешёвый железохромовый катализатор типа КН-2 [35, 84 – 87] с простой технологией его приготовления, однако с увеличением давления в системах окисления аммиака несколько снижается его активность [88].

С целью повышения прочностных свойств железо-хромового катализатора некоторыми авторами [88] в качестве добавок предложены оксиды рубидия и висмута, другими исследователями [87] целый ряд металлов: натрий, кальций, магний, алюминий, медь, цинк, серебро и др.

В схемах высокого давления используют катализаторы КН-2Т, НК-2У, КН-СХ [86, 87]. При двухступенчатом окислении аммиака степень конверсии может достигать 95 % отн. Установлено [87, 89 - 91], что 85 - 90 % об. аммиака окисляется

на платиновых сетках, остальное количество окисленного аммиака приходится на неплатиновый катализатор. Двухступенчатое окисление позволяет сократить вложения платинового катализатора, однако, этот способ имеет свои недостатки, которые связаны с недостаточно высокой степенью превращений аммиака в оксид азота (II), а также с проблемой улавливания платины, теряемой с платиновой части такого контакта.

Авторы работы [92] считают, что более перспективным, по сравнению с неплатиновыми катализаторами 2-ой ступени, является применение блочных катализаторов [93, 94], имеющих сотовую структуру и обладающих высокоразвитой геометрической поверхностью. Катализаторы этого типа создают малый перепад давления, имеют высокую термостойчивость и прочность, способствуют ламинаризации газового потока, устранению вибрации платиноидных сеток, снижению потерь платиновых металлов.

По данным гидродинамических исследований, гидравлическое сопротивление слоя блочного катализатора в 3-5 раз меньше сопротивления зернистого слоя. Максимальной селективностью обладают блочные катализаторы из шихты НК-2У. Степень конверсии 96,5 % отн. при температуре 1073 К и скорости аммиачно-воздушной смеси 1,25 м/с.

В литературе [95] имеются сведения о катализаторах блочной сотовой структуры на основе смешанных оксидов магния и оксидов железа кобальта, хрома, меди, марганца, никеля или ванадия. Катализатор предлагается изготавливать в виде прямоугольных призм или наклонных призм с углом наклона до 45° .

В работе [96] проводились исследования катализаторной системы, состоящей из пакета в виде 9 платиноидных сеток в комбинации с пакетом сеток – уловителей, содержащим 3 сетки из сплава Pd/W-5 и слоя блочного оксидного катализатора ИК-42-1. Степень конверсии аммиака составила 95,4 %.

Совершенно новым направлением в контактном окислении аммиака является исследование каталитических свойств новых типов сложнооксидных систем, относящихся к классу высокотемпературных сверхпроводников типа $YBaCuO$ [97]. Установлено, что наибольшей каталитической активностью обладает система $Y_{1.8}Ba_{0.2}Cu_3O_7$. Максимальный выход оксида азота (II) достигается при температуре 1173 К и составляет 98,4 % отн. Однако после 40 часов работы степень превращения аммиака падает и стабилизируется на уровне 94 % отн.

Другим перспективным направлением получения катализаторов является использование плазмохимических технологий [98]. В работе [99] предлагается получать катализатор для второй ступени окисления аммиака путем плазмохимической обработки распыленной суспензии магнетитового шлама (отходы

производства концентрированной азотной кислоты) с последующим закаливанием воздухом при 523 – 573 К. При использовании этого катализатора степень конверсии аммиака составила 96,8 – 97 %.

Однако при окислении аммиака на двухступенчатых катализаторах безвозвратные потери платины остаются значительными и вопрос о их снижении является одной из основных проблем данной технологии.

Применение платиноулавливающих металлов, фильтров и механических устройств.

При разработке различных методов и способов уменьшения потерь металлов платиновой группы необходимо знать причины и механизм потерь катализатором благородных металлов, в каком виде уносится платина, а также размеры теряемых частиц. Эта проблема интересовала исследователей давно. Так, в работах [30, 100, 101] при изучении шламов было установлено, что в них содержатся около 87 % частиц, которые имеют размер 1-5 мкм, из них 51 % размером менее 2 мкм, а также исследовано распределение теряемых частиц платиновым катализатором, по ходу нитрозного газа в зависимости от места отбора шламов. Так, при применении различных платиноуловителей многочисленные исследования [53] позволили установить, что теряемые частицы платинового катализатора могут быть выделены по стадиям производства азотной кислоты от общих потерь следующим образом (в % масс.): 39 - в составе улавливающих масс; 32 - в стекловолонке; 3 - в шламе контактного аппарата, котла, газохода; 11 - в кислоте из скоростного холодильника; 4 - в кислоте из холодильника-конденсатора; 5 - в продукционной кислоте; 6 - в выхлопных газах.

Наличие большого количества платины в скоростных холодильниках объясняется [53] присутствием реакционной влаги и образованием конденсата из аэрозоль платины. Отмечено также, что приведенные данные не являются постоянными и отклонения могут быть значительными в зависимости от конструкции аппаратов, условий конверсии и т.д.

Фирма "Дегусса" разработала способ улавливания платины, согласно которому платиноиды улавливаются сетками, состоящими из 20 % золота и 80 % палладия, и устанавливаются одним комплектом в контактный аппарат. При работе установки с давлением 0,3 - 0,6 МПа две такие сетки обеспечивают степень улавливания около 60 % [30].

В работе [74] предлагается нитрозный газ, который содержит платиноиды, после конверсии аммиака пропускать последовательно через любые из следующих

слоев: перфорированный металлический материал, стойкий при высоких температурах; газопроницаемый слой гранулированных материалов, теплоустойчивых при температуре реакции. После улавливания платиноидов масса обрабатывается растворителем, в котором растворяется только благородный металл.

Согласно некоторым способам [101], платина поглощается из потока газа с помощью уловителя, причем платина находится в значительной мере в парах. Уловитель располагают непосредственно в контактном аппарате сразу после катализатора, его нагревают до 1023 К при $p = 0,2 - 0,9$ МПа. Уловители выполнены из золота, палладия или их сплавов.

Предложено [101] улавливание металлов платиновой группы, улечувачивающихся из катализаторов и уносимых потоком газообразных продуктов реакции, слоем пористой керамики в виде сот, покрытой вдоль стенок тонким слоем золота. Пленку золота, поглощающую платиноиды растворяют в кислоте, а потом экстрагируют.

Однако, уловители из различной керамики недостаточно эффективны. Степень улавливания платины с их применением не превышает 25-30 %, сопротивление газовому потоку при этом резко возрастает.

Авторами [73] разработано устройство для улавливания платиноидов при каталитическом окислении аммиака, которое включает сетки – уловители из сплава на основе палладия и распределительную сетку из жаропрочной стали.

Разработаны комплекты, которые состоят из катализаторных сеток на основе платиновых сплавов и пакетов – уловителей из сплавов на основе палладия. Степень улавливания платины сетками - уловителями достигает 80-90%, [46, 102]. Однако недостаточная механическая прочность и быстрое разрушение палладиевых сеток при температуре реакции привели к необходимости создания золото - палладиевых сплавов, а также сплавов с добавлением ниобия, тантала, тория, хрома, никеля, титана, циркония в определенных соотношениях [103].

Улавливающие сетки располагают непосредственно после катализатора. Это позволяет поглощать теряемую платину в газообразном виде. Летучие оксиды платиновых металлов оседают на горячей золото - палладиевой сетке, сплавляются с ней, образуя твердые растворы. Такая улавливающая система позволяет возвращать более 80 % масс. теряемой платины [103].

Существует способ [104] улавливания платины из газового потока с использованием сеток на основе сплава палладия и никеля. Показано, что исходный твердый раствор Pd – Ni превращается в твердый раствор Pd – Pt, а Ni окисляется до NiO.

Авторами [105] предлагается способ улавливания платины с использованием пакетов - уловителей на основе сплава Pd/W-5 (95 % палладия и 5% вольфрама). Было установлено, что в ходе эксплуатации этих пакетов на агрегате УКЛ – 7 в течении 2870 часов при 1173 К в результате собирательной рекристаллизации и осаждения платины из газовой фазы происходит трансформация гладкой исходной проволоки в конгломерат крупных зерен размером до 0,1 мм. Состав зерен: 50 – 60 % платины, 40 – 50 % палладия и 1,0 % родия. Вольфрам при этом полностью выгорает, а степень улавливания составляет 85 – 94 %.

Таким образом, применение благородных металлов обеспечивает довольно высокую степень улавливания платиноидов (свыше 60 %), и не требует сложной реконструкции контактных аппаратов. Но этот способ не нашел широкого применения, поскольку он требует затрат большого количества золота и палладия, а кроме того, поглощение одновременно сопровождается потерями улавливающих материалов.

В современной промышленности из нитрозных газов платину улавливают с помощью разных фильтрующих материалов.

Например, используют минеральные волокна и вату из кремнезема или оксидов алюминия, из которых делают блоки с большим количеством разнообразных каналов. Последние имеют сложную конструкцию, применения которой не вызовет большого сопротивления газовому потоку.

Фирмой Геркулес Паудер [30] в качестве фильтров используется асбест, фарфор, кварцевая вата. Их располагают после котла-утилизатора между перфорированными внутренними цилиндрами и сеткой фильтра. Однако с течением времени работы такая конструкция вызывает большое сопротивление из-за комкования поглотителя.

В нашей стране в качестве механических фильтров используют волокнистые материалы, в частности ультратонкое стекловолно [53]. В схемах производства азотной кислоты под давлением такой фильтр располагается в отдельном аппарате после котла-утилизатора в зоне температур 533 - 633 К и в окислителе. Кроме непрерывного стекловолно, применяют базальтовые и супертонкие волокна, которые различаются по составу и толщине нитей.

В качестве фильтра была предложена также ватта ВКМ-I [85], термически стойкая (до 1473 К), с диаметром нитей 1-3 мкм. Такой фильтр может обеспечить степень улавливания платины до 40 % масс.

К механическим фильтрам относятся также разные устройства электростатического или гравитационного действия.

Польскими исследователями [88] было предложено гравитационное улавливающее устройство, которое может быть размещено непосредственно в контактном аппарате; днище последнего делают коническим и к этому днищу прикрепляют кольцевые перегородки. Под платиновыми сетками на опорах располагают отражатель, который направляет газовую смесь на коническое днище. Частицы платины оседают между стенками корпуса и кольцевых перегородок. Извлекают их при замене платиновых сеток. Степень улавливания платиноидов таким устройством достигает до 40 % масс.

Разработанная [88] конструкция контактного аппарата, в котором предусмотрено электростатическое устройство для улавливания платиновой пыли. Такая пыль оседает на диэлектрические части электродов, изолированные от корпуса реактора и находящиеся под высоким напряжением.

Известен также способ улавливания катализаторных частиц панцирными сетками из жаропрочных сталей типа мегалюр или нихромового сплава [29]. Сетки из сплава мегалюр выполняют так, чтобы они служили изменению направления газового потока и, одновременно, поддерживали катализаторные сетки. Они применяются в схемах работающих под атмосферным давлением и парокислородном окислении аммиака. Сетка может быть использована как уловитель при нескольких пробегах. Степень улавливания платины такой сеткой составляет 20-25 % масс.

Сетка из сплава мегалюр была испытана также при двухступенчатом окислении аммиака [94]. Ее устанавливали между платиновой сеткой и слоем неплатинового катализатора. За пробег степень улавливания составляла около 20,7 %. Никаких влияний на процесс конверсии аммиака сетка не оказала, выход оксида азота при ее использовании не изменялся.

Авторами [106] предложен способ извлечения платиноидов из шламов, находящихся на поверхностях аппаратов химических установок, путем обработки этих поверхностей циркулирующим раствором абсорбента. В качестве абсорбента используется раствор хлорида железа (III). Предложенный способ дает возможность удаления платиноидов из труднодоступных мест, при этом степень извлечения платиноидов составляет 98,3 %.

Учитывая сложность конструкционного оформления, применения подобных сеток в агрегатах работающих под атмосферным давлением, при парокислородном и двухступенчатом окислении аммиака, целесообразно, однако, степень улавливания платиноидов остается достаточно низкой.

Использование адсорбентов на основе оксидных композиций

Одним из эффективных методов снижения потерь платинового катализатора является применения различных сорбентов на основе природного сырья, в частности, на основе оксидов щелочноземельных металлов [107].

Согласно проведенному литературному обзору, было установлено, что благородные металлы катализатора теряются в виде механических частиц, а также паров, как в виде элементарных частиц, так и в виде их оксидов [87, 88]. Экспериментально подтверждено, что при высоких температурах оксиды металлов платиновой группы способны образовывать с оксидами некоторых щелочноземельных металлов соединения сложные оксидные соединения [90, 91, 108 - 110]. Предполагается, что именно оксиды составляют основу потерь платины [29], и поэтому изучение процесса улавливания этих оксидов имеет практическое значение.

Известны поглотительные массы на основе оксидов щелочноземельных металлов и алюминия, которые готовились пропиткой этих оксидов раствором нитрата серебра с дальнейшей термообработкой при температуре 873 К. Располагались такие массы в зоне температур до 923 К, чтобы избежать разрушения серебряного покрытия [30].

Известны также составы поглотительных масс на основе оксидов кальция и алюминия или их гидроксидов [111], отличающихся высокой механической прочностью и устойчивостью в агрессивных средах, что дает возможность использования данных составов в производстве синильной кислоты [112].

Был разработан [85] способ улавливания платиноидов тонким слоем оксида кальция, высотой 65 мм при температуре 1023 - 1133 К. Степень улавливания составляла 60 - 70 %. По этому способу при расходе 1 т извести можно извлечь почти 3 кг платины.

Исследователи [109] предложили улавливать платину техническим оксидом кальция, помещая его на жароустойчивой сетке в специально сконструированной корзине непосредственно под платиновыми сетками. Размер кусочков оксида кальция 8 - 10 мм - 45 %; 10 - 15 мм - 55 %. Степень улавливания платины составляла в продолжение месяца, 24 %, срок эксплуатации фильтра был ограничен одним месяцем. Испытаны и другие размеры зерен оксида кальция: 8 - 10 мм - 45 %; 10 - 15 мм - 55 % и 8 - 10 мм - 20 %; 5 - 8 мм -80 % при высоте пласта в обоих случаях 60 мм. В первом случае уловлено платины 0,4 - 0,6 %, а в второму - 0,73 - 1,0 %.

Содержание платины в верхних и нижних слоях массы было практически одинаковым. Кроме того, проведенные испытания других материалов, таких как железохромовый катализатор, кремнегель, доломит, известняк. Степень улавливания на железохромовом катализаторе составила 0,16 % на кремнегеле - 0,6 %, на доломите - 30 %, на известняке - 25 %. Из этих данных видно, что химический состав адсорбционного материала играет существенную роль в поглощении платиноидов [113].

В качестве сорбентов были испытаны силикагель, оксиды циркония, цинка, алюминия, цеолит, разные смеси оксидов бария и кальция [91, 114 - 117]. Исследования показали, что силикагель и цеолиты почти не улавливают платину, в то время как массы на основе оксида кальция обладают высокой поглотительной способностью к улавливанию паров и аэрозолей платины. Поглотительные массы типа МВУ [91, 110, 116, 117] способные работать в агрессивной среде оксидов азота. Степень улавливания платиноидов составляет около 50 % от общих потерь катализатора. Исследования показали, что различные примеси в массе, особенно наличие SiO_2 , Fe_2O_3 приводят к снижению улавливающей способности сорбента [87, 100, 103, 116 - 118].

В качестве поглотителей испытывали также естественное сырье: мрамор, магнезит, поролит. Испытывались массы МВУ – 0 (пропитка кусков мрамора водным раствором CaCl_2), МВУ – 2 (пропитка кусков мрамора водно-спиртовым раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) и масса МВУ – 4 (гашение CaO раствором соляной кислоты). Установлено, что все соединения, содержащие оксид кальция, достаточно хорошо улавливают платину, однако в процессе работы наблюдается разрушение и частичный унос таких поглотителей из-за гидратации оксида кальция при соприкосновении с влажным воздухом [53].

Позже было установлено, что применение карбонатов и оксидов щелочноземельных металлов в чистом виде невозможно, поскольку вследствие их высокой гигроскопичности происходит разрушение, а затем и спекание поглотителя.

В ходе экспериментальных исследований были разработаны поглотительные массы на основе известняка с добавлением в качестве связующих веществ щелочей NaOH и KOH [119, 120]. Такой поглотитель обеспечивал степень улавливания платины до 75 % отн., однако обладал недостаточной механической прочностью. Кроме того, в литературе [121, 122] имеются данные о каталитических свойствах прокаленных известняков. Показано, что прокаленные известняки являются активными компонентами окисления аммиака при температурах 348 – 1223 К и концентрациях кислорода 0 – 4,5 % об. При этом увеличение скорости окисления аммиака.

Для увеличения прочности поглотительных масс в некоторых роботах были предложены связующие в виде хлоридов металлов, жидкого стекла и др.

Известен способ приготовления поглотителя частиц платиноидов на основе карбоната кальция, когда с целью увеличения адсорбционной способности и механической прочности поглотителя, карбонат кальция смешивают с жидким стеклом и карбонатом аммония [123] или хлорида аммония [124] в соотношении 12:3:1.

Разработанный авторами [125] поглотитель включает обработку оксида кальция раствором хлористоводородной кислоты. Однако он не обладает достаточной механической прочностью и в условиях изменяющейся влажности и температуры разрушается.

Известен также состав поглотительной массы из оксидов кальция и алюминия, обладающий повышенной прочностью [118] и обеспечивающий примерно 40 - %-ную степень улавливания платиноидов.

Предложен сорбент сотовой структуры для улавливания платиноидов [73, 126, 127] на керамической основе. Разработаны два метода модифицирования сотового носителя соединениями кальция для введения в его состав компонента, способного к химическому связыванию платиноидов в газовой среде. Однако, несмотря на высокую прочность, данный сорбент имеет низкую степень улавливания металлов платиновой группы.

Авторами [85, 125, 128] разработана поглотительная масса, приготовленная на основе оксида кальция с добавлением хлоридов никеля и кобальта. Опытные промышленные испытания показали, что степень улавливания платиноидов достигает 45 %. Масса может применяться в агрегатах, работающих под давлением.

Проведены многочисленные исследования по созданию поглотительных масс, приготовленных на основе доломита с добавлением алюминиевой пудры и раствора хлористого кальция [129 – 137]. Такой поглотитель обладает приемлемыми эксплуатационными характеристиками. В отработанной поглотительной массе содержится до 1,5 % масс. Платиновых металлов, степень улавливания при этом составляет 50 % масс.

Отличительной особенностью всех разработанных вариантов поглотительных масс является то, что платина размещается тонким слоем только на поверхности гранул, при этом возникает своеобразная корочка новообразований. Максимальная толщина слоя новообразований составляет менее 50 мкм [53]. Как свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа, новообразования состоят из оксида платины и соединений оксидов платины с оксидом кальция [41, 88, 92, 108].

Обобщив все разработанные варианты поглотительных масс, авторы [19, 53, 88, 91, 116] пришли к выводу, что степень улавливания платины зависит от высоты слоя (оптимальной высотой считается 140 мм), от продолжительности пробега (с увеличением времени эксплуатации происходит насыщения поверхности массы платиноидами), от линейной скорости газа (поскольку насыщения массы платиной по краям корзины выше, чем в средней ее части). Данные о конкретной зависимости этих величин в литературе отсутствуют.

Поскольку теряемые платиноиды сорбируются только на доступной поверхности массы, повышению улавливающей способности поглотительных масс может способствовать увеличение их поверхности за счет создания пор определенной конфигурации и размера, что позволит проникать частицам платины в объем образца [2, 110].

Таким образом, применение адсорбентов, приготовленных на основе оксидов щелочноземельных металлов и их природных соединений, которые позволяют улавливать теряемые частицы не только механически, но и за счет химического связывания платиноидов в сложные устойчивые соединения является одним из наиболее эффективных методов уменьшения потерь платиновых катализаторов.

РВЗДЕЛ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АДсорбЕНТА

Методология термодинамических расчетов

Для оптимизации экспериментальных исследований был проведен термодинамический расчет, позволяющий судить о вероятности протекания химических реакций в различных условиях и при различных составах компонентов адсорбента. В качестве показателя, позволяющего определять термодинамическую возможность химического взаимодействия, использовалась энергия Гиббса ΔG_T^0 (изобарно – изотермический потенциал), отрицательное значение которой свидетельствует о термодинамической вероятности протекания реакции.

В данной работе значения ΔG_T^0 определялось методом точного интегрирования [138], позволяющего свести ошибку расчета к минимуму, конечная формула которого имеет следующий вид:

$$\Delta G_T^0(\text{реак.}) = \Delta H_T^0(\text{реак.}) - T \cdot \Delta S_T^0(\text{реак.}) \quad (2.1)$$

где $\Delta G_T^0(\text{реак.})$ - энергия Гиббса (изобарно – изотермический потенциал)

данной реакции при температуре T, Дж/моль;

$\Delta H_T^0(\text{реак.})$ - энтальпия данной реакции при температуре T, Дж/моль;

$\Delta S_T^0(\text{реак.})$ - энтропия данной реакции при температуре T, Дж/(моль·K);

T - температура взаимодействия, K.

Уравнение (2.1) использовалось при известных значениях энтропии и энтальпии в диапазоне исследуемых температур. В случае же их отсутствия использовалось уравнение следующего вида:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_1 - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \cdot b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \cdot \Delta c' \cdot \frac{1}{T} - \frac{1}{6} \cdot \Delta c \cdot T^3 + I \cdot T; \quad (2.2)$$

где Δa , Δb , Δc^1 , Δd – эмпирические коэффициенты уравнения теплоемкости для данной реакции, Дж/(моль·K).

Постоянная интегрирования I и ΔH_1 вычислялись по следующим формулам:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{298}^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2} \cdot b \cdot 298^2 + \Delta c' \cdot \frac{1}{298} + \frac{1}{3} \cdot \Delta c \cdot 298^3; \quad (2.3)$$

$$I = \frac{\Delta G_{298}^0 - \Delta H_1 + \Delta a \cdot 298 \cdot \ln 298 + \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot 298^2 + \frac{1}{2 \cdot 298} \cdot \Delta c' + \frac{1}{6} \cdot \Delta c \cdot 298^3}{298} \quad (2.4)$$

Для расчета значения энергии Гиббса исследуемых реакций была сформирована база стандартных термодинамических характеристик реагентов и возможных продуктов их взаимодействия. В число последних вошли все соединения участвующие и образующиеся в ходе реакций. Сбор стандартных термодинамических веществ проводился по источникам [139 - 152]. Объектами поиска являлись показатели энтальпии ΔH_{298}^0 , энтропии ΔS_{298}^0 и теплоемкости C_p^{298} (или уравнение зависимости теплоемкости от температуры) веществ в стандартных условиях (при температуре 298 K).

Как было установлено, не для всех веществ существует полный набор значений, которые необходимы для последующего проведения термодинамического расчета. Так, в частности, отсутствуют термодинамические свойства рассматриваемых в данной работе бинарных оксидных соединений платины, палладия и родия.

В работах разных авторов [138, 153 - 156] предлагается использовать различные методы расчета стандартных термодинамических свойств веществ по известным их физико-химическим свойствам. Однако, принимая во внимание, малоизученность сложных соединений платины, палладия и родия, не представлялось возможным нахождение по литературным данным [138, 157, 158] каких-либо физико-химических свойств данных соединений.

Анализ литературных данных показал, что теплоемкости малоизученных веществ при стандартных условиях могут быть рассчитаны по правилу аддитивности (как алгебраическая сумма составляющих оксидов) в соответствии с замечанием Киреева [138]. При этом, для расчета теплоемкостей при различных температурах использовалось следующее уравнение [145]:

$$C_p = a + b \cdot T + c' \cdot T^{-2}, \quad (2.5)$$

где a , b , c' - эмпирические коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости вещества от температуры, Дж/(моль·К).

В случае отсутствия коэффициентов уравнения, но при наличии C_p^{298} , согласно [159], расчет проводился следующим образом: в уравнении (2.5) свободный член «а» приравнивался к стандартной теплоемкости.

Проверка этого утверждения, выполненная в данной работе, показала его справедливость и достаточно высокую надежность. Необходимо отметить, что без этого упрощения термодинамический расчет для ряда реакций просто не мог быть выполнен.

При определении стандартных теплот образования ΔH_{298}^0 бинарных оксидов платины, родия и палладия использовались методы статистической обработки и правило аддитивности. Авторы [160] предложили метод расчета теплоты образования сложных оксидов, представляя их в виде простых оксидов.

$$bB + dD = bB \cdot dD \quad (2.6)$$

Пусть стехиометрический состав можно представить в виде $bB \cdot dD$, где B – основной оксид, а D – кислотный оксид. Поскольку тепловой эффект реакции (2.6) в стандартных условиях равен:

$$\Delta H_R^0 = -b \cdot \Delta H_{298}^0(B) - d \cdot \Delta H_{298}^0(D) + \Delta H_{298}^0(bB \cdot dD), \quad (2.7)$$

то стандартная теплота образования исследуемого соединения:

$$\Delta H_{298}^0(bB \cdot dD) = b \cdot \Delta H_{298}^0(B) + d \cdot \Delta H_{298}^0(D) + \Delta H_R^0. \quad (2.8)$$

Тепловой эффект ΔH_R^0 рассчитывается по формуле:

$$\Delta H_R^0 = -4,19 \cdot d \cdot (K - A)^n, \quad (2.9)$$

где K – параметр катиона в основном оксиде;

A – параметр аниона соединения;

d – число молекул кислотного оксида;

n – показатель степени, определяемый типом аниона соединения.

Однако, например, для определения стандартной теплоты образования платината кальция $\text{CaO} \cdot \text{Pt}_2\text{O}_3$, значение параметров аниона неизвестно. Поэтому определение ΔH_{R}^0 весьма затруднительно. В связи с этим были найдены все значения стандартной теплоты образования для уже известных сложных бинарных оксидов магния (приложение А, табл. А1) и кальция (приложение А, табл. А2) [161].

Далее, используя формулу (2.8), путем вычитания из стандартной энтальпии сложного оксида значений стандартных энтальпий простых оксидов, вычислялось значение ΔH_{R}^0 . Затем определялся процент ΔH_{R}^0 от общего значения энтальпии сложного оксида. Среднее арифметическое значение процента ΔH_{R}^0 затем использовалось для определения неизвестных значений стандартных энтальпий сложных оксидных соединений металлов платиновой группы с оксидами кальция и магния, соответственно. Точность расчетов составила: для соединений магния $\pm 7\%$; для соединений кальция $\pm 8\%$, что является достаточно приемлемым по отношению с другими методами расчета [154].

Для определения стандартного значения энтропии по некоторым методам необходимо знание плотности твердого вещества (метод Шарифова, Филиппина, Туркдоганна и Пирсона [162]) или температуры плавления (метод Истмена [154]); для определения графическими методами, необходимо знание стандартных энтропий однотипных соединений, другие же методы (метод Герца [154]) дают малую точность.

Поэтому также как и для случая определения стандартной теплоты образования, так и для расчета стандартной энтропии сложного оксида, последняя представлялась в виде сумм энтропий простых оксидов и некоторого значения S_{R}^0 :

$$S_{298}^0(bB \cdot dD) = b \cdot S_{298}^0(B) + d \cdot S_{298}^0(D) + S_{\text{R}}^0 \quad (2.10)$$

По аналогии с расчетом ΔH_{R}^0 приведенным выше, сначала рассчитывалось значение S_{R}^0 для соединений магния (приложение А, табл. А3) и кальция (приложение А, табл. А4). Вычислялось среднеарифметическое значение S_{R}^0 , значение которого использовалось в дальнейших термодинамических расчетах реакций с участием оксидов металлов платиновой группы. Точность метода для соединений магния и кальция составила ± 5 и 8% , соответственно

Значения термодинамических характеристик веществ используемых для дальнейших термодинамических расчетов, в том числе константы рассчитанные автором по приведенным выше методикам, приведены в приложении Б.

Таким образом, в данном разделе проведен сбор, анализ (проверка на достоверность) и систематизация базы стандартных термодинамических данных веществ, используемых для дальнейших расчетов. Выбран алгоритм термодинамического расчета, позволяющего судить о направленности химического взаимодействия. Предложены методики для определения стандартных термодинамических характеристик сложных оксидных соединений кальция и магния с благородными металлами. С использованием современных компьютерных технологий на базе приложения MS Excel была разработана программа, которая позволила свести к минимуму работу по определению энергии Гиббса с учетом рассмотренных методик для различных реакций. Выполнены тестовые проверки, которые свидетельствуют о достаточно высокой надежности предложенных методик, что позволяет приступить к решению основной задачи – термодинамическому определению возможности протекания реакций.

Взаимодействия между основными компонентами адсорбента

Из литературы [110] известно, что наилучшими сорбционными свойствами по отношению к металлам платиновой группы обладает адсорбент, в котором исходными компонентами являются оксиды кальция и магния.

Из литературы [114] также известно, что адсорбенты, приготовленные на основе оксидных соединений кальция и магния, в условиях синтеза являются нестойкими. Поэтому, для придания адсорбенту прочностной структуры и повышения его устойчивости в условиях работы агрегата синтеза азотной кислоты, в состав дополнительно вводят хлориды кальция или магния.

Для установления химизма процессов протекающих в массе адсорбента и механизма образования его прочностной структуры, были рассчитаны термодинамические показатели реакций с участием соединений кальция и магния, протекание которых возможно при приготовлении, сушки и прокаливании адсорбента.

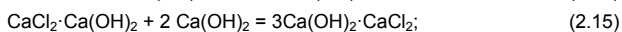
Поскольку адсорбент представляет собой трехкомпонентную систему, состоящую из оксидов кальция и магния и их хлоридов (CaCl_2 или MgCl_2), то для более детального изучения термодинамики процессов с их участием были рассмотрены три системы: $\text{CaO} - \text{CaCl}_2$, $\text{MgO} - \text{MgCl}_2$, $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{MgCl}_2$ [163 - 165].

С другой стороны, технологический процесс производства адсорбента условно можно разбить на три этапа: приготовление (298 – 400 К), прокаливание и остывание (400 – 1200 К) и собственно эксплуатация (Т = 1200 – 1300 К), поэтому для удобства представления термодинамики химических взаимодействий происходящих в адсорбенте на всех стадиях, весь расчет разбит на вышеперечисленные этапы.

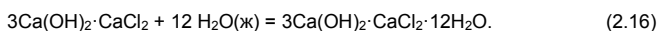
При взаимодействии оксида кальция с водным раствором хлористого кальция на стадии приготовления, интенсивно протекает реакция гидратации и реакции образования оксихлорида кальция:



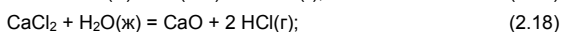
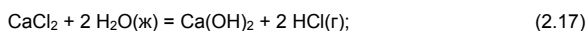
Ранее отмечалось [110, 136], что протекание реакции образования оксихлорида кальция способствует созданию прочностной структуры адсорбента. Однако, оценивая численные значения энергии Гиббса для этой реакции (табл. 2.1) и реакции образования гидроксида кальция (реакция 2.11), можно утверждать, что термодинамически вероятнее протекание реакции гидратации с последующим образованием тригидроксидхлорида кальция по следующей схеме:



С дальнейшим присоединением кристаллизационной воды по реакции:



Следовательно, связывание оксида кальция и образование прочностной структуры происходит за счет последовательного протекания реакций с участием хлорида кальция (2.14 – 2.16), а уменьшение его содержания или содержания активного хлора в адсорбенте, будет приводить к снижению прочности. Поэтому был проведен термодинамический анализ реакций, протекание которых может приводить к ухудшению прочностных характеристик адсорбента и к снижению содержания хлорида кальция в адсорбенте:





Как видно из табл. 2.1, вероятность их протекания на стадии приготовления адсорбента очень низка, поэтому уменьшение хлоридов в адсорбенте за счет протекания химических реакций маловероятно.

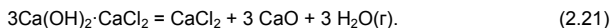
Таблица 2.1

Значение ΔG_T^0 реакций протекающих в системе CaO – CaCl₂ (кДж)

№ реакции	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(2.11)	- 56,86	-	-	-	-	-
(2.12)	- 42,72	- 44,06	- 46,70	- 49,33	- 51,97	- 54,61
(2.13)	- 13,23	- 13,58	- 14,27	- 14,95	- 15,64	- 16,33
(2.14)	- 45,82	- 47,57	- 51,03	- 54,48	- 57,93	- 61,38
(2.15)	- 10,35	- 11,87	- 14,88	- 17,88	- 20,88	- 23,88
(2.16)	- 22,74	-	-	-	-	-
(2.18)	135,62	-	-	-	-	-
(2.18)	192,47	-	-	-	-	-
(2.19)	126,07	-	-	-	-	-
(2.20)	249,33	223,34	173,84	126,08	79,76	34,65
(2.21)	252,56	212,64	137,86	67,14	- 0,41	- 65,40
(2.22)	65,47	51,06	23,99	- 1,74	- 26,41	- 50,22
(2.23)	20,10	17,36	11,93	6,57	1,38	- 3,57
(2.24)	237,32	222,18	193,69	166,46	140,19	114,71
(2.25)	- 79,98	- 44,48	12,99	67,77	120,42	171,38

Таким образом, принимая во внимание вышеприведенный термодинамический расчет, вероятнее всего предположить, что в системе CaO - CaCl₂ в интервале температур 298 – 400 К возможно образование следующих соединений: Ca(OH)₂, 3Ca(OH)₂·CaCl₂·12H₂O и менее вероятно нахождение CaCl₂ и CaCl₂·2CaO. Поэтому, при дальнейшем изучении этой системы при более высоких температурах рассматривались уже реакции с участием вышеперечисленных соединений.

При прокаливании системы CaO - CaCl₂, согласно [166 - 169] будет происходить ступенчатая дегидратация тригидроксидхлорида кальция при 323 К, 393 К и 723 К с последующим его разложением при 773 К по реакции:



Дегидратация гидроксида кальция происходит при 790 К по реакции:

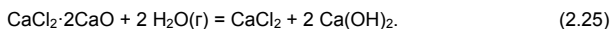


Уже при 1050 К возможен фазовый переход хлористого кальция из конденсированного состояния в жидкое, т.е. происходит его плавление по реакции (2.23), но в то же время образование газообразного хлорида по реакции (2.24) маловероятно:



Однако не следует пренебрегать возможностью испарения хлористого кальция в условиях неполного окисления аммиака, т.к. при его незначительном парциальном давлении и при высоких температурах, данная реакция является термодинамически вероятной [163].

Одним из доказательств отсутствия оксихлоридов кальция в прокаленном адсорбенте может служить протекания следующей реакции:



Происходит разрыв связи между хлоридом и оксидом кальция за счет гидратации последнего с последующим образованием гидроксида кальция.

Таким образом, при прокаливании соединений системы CaO - CaCl₂ при температуре 1223 К должен образовываться оксид кальция и наблюдаться плавление его хлорида. При использовании в качестве связующей добавки хлорида кальция образование оксихлоридов кальция в исследуемой системе термодинамически маловероятно. При этом, связывание оксида кальция происходит за счет образования тригидроксидхлорид кальция. Изучение термодинамических показателей возможных побочных реакций с участием хлорида кальция указывает

на то, что испарение хлоридов является основной причиной снижения их содержания в адсорбенте после его термообработки.

В работах [110, 136] в качестве связующей добавки предлагалось использовать водный раствор хлорида кальция. Однако, с другой стороны, альтернативным для приготовления адсорбента является использования водного раствора хлорида магния, который имеет схожие физико-химические свойства с хлоридом кальция [164, 170].

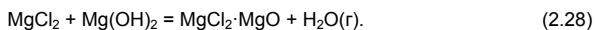
Следует отметить, что одним из преимуществ использования хлорида магния является меньшее выделения тепла по сравнению с хлоридом кальция при его растворении и последующем смешивании с сухими компонентами адсорбента (оксидом кальция и магния), что значительно упрощает стадии технологического процесса приготовления массы, а также улучшает пластичность адсорбента [171, 175].

Поэтому, для изучения химизма процессов с участием соединений магния, в работе проведены термодинамические исследования системы $MgO - MgCl_2$.

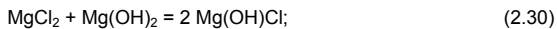
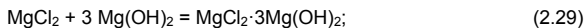
Одной из основных реакций, которая может протекать на стадии приготовления в системе $MgO - MgCl_2$ с участием водного раствора хлорида магния, является реакция гидратации:



С другой стороны, сам хлорид магния на стадии приготовления может образовывать со своим оксидом и гидроксидом сложные соединения, так называемые оксихлориды, по реакциям:



Также дополнительно были проведены термодинамические исследования реакций образования других соединений с участием хлорида магния:



Оценивая численные значения энергии Гиббса реакций (2.27 – 2.29) представленные в таблице 2.2, можно сделать вывод о том, что на стадии

приготовления адсорбента в системе MgO – MgCl₂ возможно образования соединений гидроксидхлорида и оксихлорида магния, в результате чего происходит связывание свободного оксида магния в более сложное соединение. Причем в случае недостатка воды, вероятность образования оксихлоридов выше, чем вероятность образования гидроксидхлорида. На основании этого факта можно утверждать о возможности использования хлорида магния в качестве связующей добавки при приготовлении адсорбента.

Таблица 2.2

Значение ΔG_T^0 реакций протекающих в системе MgO – MgCl₂ (кДж)

№ реакции	Температура, K					
	298	400	600	800	1000	1200
(2.26)	- 27,75	-	-	-	-	-
(2.27)	- 65,4	- 66,11	- 67,51	- 68,91	- 70,31	- 71,71
(2.28)	- 29,54	- 45,67	- 76,48	- 105,67	- 132,82	- 157,66
(2.29)	- 54,33	- 56,04	- 59,38	- 62,73	- 66,08	- 69,43
(2.30)	- 32,93	- 34,34	- 37,10	- 39,86	- 42,62	- 45,38
(2.31)	6,22	- 4,38	-	-	-	-
(2.32)	35,86	20,44	- 8,97	- 36,76	- 62,51	- 85,95
(2.33)	66,40	53,23	28,15	4,21	- 18,44	- 39,70
(2.34)	161,91	117,35	32,48	- 47,54	- 121,46	- 188,41
(2.35)	29,54	45,67	76,48	105,67	132,82	157,66
(2.36)	52,02	43,42	25,40	6,53	- 12,86	- 32,59
(2.37)	117,41	109,53	92,91	75,44	57,45	39,12
(2.38)	64,01	51,69	28,17	5,33	- 16,98	- 38,83
(2.39)	11,99	8,27	2,77	- 1,20	- 4,12	- 6,24

В литературе [170] отмечалась возможность образования основного хлорида магния при нормальных условиях с участием молекул воды (реакция 2.31). Однако в результате термодинамического расчета установлено, что образование основного хлорида магния по реакции (2.31) возможно только после температуры $T = 350$ K, в то время как протекание реакции (2.30) с участием гидроксида магния возможно во всем исследуемом интервале температур. Поэтому молекулы воды на стадии приготовления адсорбента способны вступать во взаимодействие в основном с оксидом магния (реакция 2.26). Остальная же вода необходима только лишь для

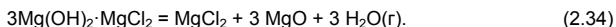
обеспечения необходимой влажности массы с целью упрощения стадии её формовки.

Таким образом в системе MgO – MgCl₂ в интервале температур 298–400 K возможно образование следующих соединений: Mg(OH)₂, MgCl₂·MgO, Mg(OH)Cl, MgCl₂·3Mg(OH)₂.

При повышении температуры выше 550 K на стадии прокаливания происходит разложение гидроксида магния по реакции:



Основной хлорид магния и гидроксидхлорид магния проявляют термическую неустойчивость при повышении температуры и разлагаются на хлориды и оксиды по реакциям:



В то время как оксихлорид магния устойчив во всем исследуемом интервале температур:

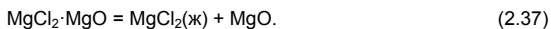


Вполне возможно, что образовавшийся оксид и хлорид магния в результате разложения по реакциям (2.32 – 2.34), способны вступать в реакцию образования оксихлорида магния по реакции (2.27), что будет приводить к сохранению прочностных характеристик адсорбента при его эксплуатации.

С другой стороны, учитывая особенность физико-химических свойств хлорида магния [170, 171], а также возможность его плавления при температуре выше 850 K по реакции:

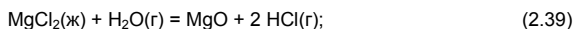
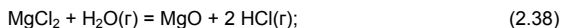


вероятнее всего предположить, что оксихлорид кальция будет разлагаться по реакции:



Однако, оценивая численные значения энергии Гиббса для этой реакции, можно утверждать, что разложение оксихлорида магния по реакции (2.37) маловероятно.

Так как хлорид магния играет очень важную роль в качестве связующего агента, то его снижение может приводить к ухудшению прочностных характеристик адсорбента. С этой целью дополнительно был проведен термодинамический анализ возможных реакций с участием хлорида магния:



Как видно из табл. 2.2, реакции (2.38) и (2.39) начинают интенсивно протекать уже при температурах 850 К и 700 К, соответственно, что может служить причиной ухудшения прочности адсорбента. Поэтому, при прокаливании системы MgO – MgCl₂ необходимо осуществлять плавный нагрев для обеспечения полного протекания реакции (2.27) с целью окончательного связывания хлорида магния в оксихлорид.

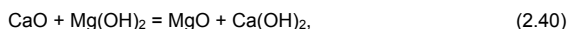
Таким образом, в результате изучения термодинамических характеристик системы MgO – MgCl₂ в интервале температур 298 – 1200 К показана возможность использования хлорида магния в качестве связующего реагента. Установлено, что образовавшийся на стадии приготовления оксихлорид магния, является термоустойчивым во всем исследуемом интервале температур, что дает возможность судить о сохранении прочностных характеристик системы MgO – MgCl₂ при температуре 1200 К.

Учитывая тот факт, что в адсорбенте присутствуют одновременно соединения кальция и магния, а в качестве связующего компонента возможно использования хлоридов кальция или магния, то наибольший интерес представляют реакции, протекание которых возможно между этими соединениями.

Как уже отмечалось выше, при смешивании оксидов кальция и магния адсорбента с водными растворами хлоридов, интенсивно протекают реакции их гидратации:

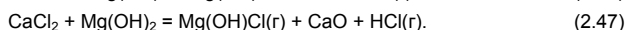
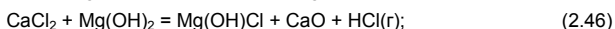
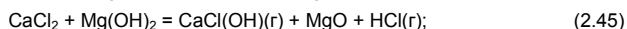
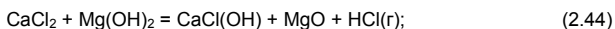
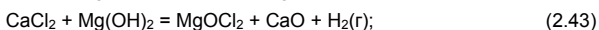
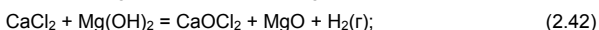


Причем реакция (2.11) образования гидроксида кальция протекает значительно быстрее и с большим выделением тепла ($Q = 1160$ кДж/кг) (табл. 2.1), а согласно реакции:



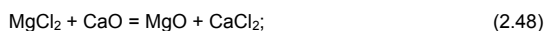
Даже в случае образования гидроксида магния по реакции (2.26), он, взаимодействуя с оксидом кальция, способствует образованию гидроксида последнего. Поэтому, с точки зрения термодинамики, образование гидроксида магния возможно только после полной гидратации всего оксида кальция.

Однако следует заметить, что наряду с реакцией (2.40) возможно параллельное протекание реакций с участием хлорида кальция:



Как видно из табл. 2.3, протекание этих реакций термодинамически маловероятно, а, следовательно, гидроксид магния проявляет инертность по отношению к хлориду кальция и является при приготовлении адсорбента лишь донором гидроксильной группы для свободного оксида кальция по реакции (2.40).

В случае использовании в качестве раствора для приготовления массы хлорида магния, возможно интенсивное протекание обменной реакции:



согласно которой, оценив численные значения энергии Гиббса, можно сделать вывод о том, что даже при использовании хлорида магния на стадии приготовления поглотительной массы, в дальнейших реакциях принимает участие уже хлорид кальция. Следует также заметить, что за счет протекания реакции (2.48) происходит нежелательное снижение свободного оксида кальция в массе адсорбента, что, в свою очередь, может приводить к снижению степени улавливания. Однако, с другой стороны, увеличение содержания оксида магния может оказать положительное влияние на устойчивость самого адсорбента на воздухе. Дело в том, что образовавшийся гидроксид кальция по реакции (2.11) при контакте с воздухом, будет вступать во взаимодействие с оксидом углерода (IV) и образовывать карбонат

кальция. Вследствие чего возможно нежелательное уменьшение прочности адсорбента, следовательно, снижение содержания свободного оксида кальция в массе, будет оказывать обратное влияние.

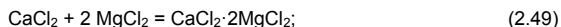
Таблица 2.3

Значение ΔG_T^0 реакций протекающих в системе CaO – MgO – MeCl₂ (кДж)

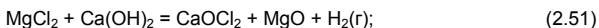
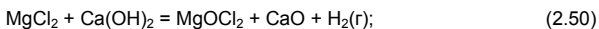
№ реакции	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(3)	- 29,61	- 30,63	- 32,96	- 35,02	-	-
(4)	90,25	89,95	88,72	87,48	-	-
(5)	332,60	318,88	292,35	267,26	-	-
(6)	315,93	260,95	153,24	46,86	-	-
(7)	153,36	139,47	112,72	87,10	-	-
(8)	381,63	347,02	280,93	217,69	-	-
(9)	153,32	139,47	112,73	86,85	-	-
(10)	419,15	385,71	321,54	259,94	-	-
(11)	- 119,85	- 120,58	- 121,68	- 122,49	- 123,14	- 123,70
(12)	- 111,99	- 114,63	- 119,80	- 124,98	- 130,15	- 135,32
(13)	225,68	171,00	64,51	- 40,61	-	-
(14)	242,35	228,93	203,63	179,79	-	-
(15)	63,07	49,52	24,01	- 0,63	-	-
(16)	63,07	49,52	23,99	- 0,38	-	-
(19)	- 54,56	- 54,47	- 54,17	- 53,58	- 52,83	- 51,99
(20)	- 127,72	- 126,53	- 123,56	- 120,01	- 116,14	- 112,08

Поэтому, при использовании раствора хлористого кальция или магния для приготовления поглотительной массы необходимо корректировать процентное соотношение CaO:MgO в зависимости от условий эксплуатации адсорбента.

Наряду с реакцией (2.48) не исключена возможность параллельного протекания реакции с образованием бинарного соединения хлоридов кальция и магния:



Также дополнительно были проведены термодинамические исследования возможных реакций с участием хлорида магния и гидроксида кальция:

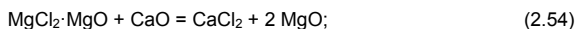


Тот факт, что протекание реакций (2.50 – 2.53) в исследуемом интервале температур термодинамически маловероятно, может служить доказательством того, что при использовании хлорида магния, последний вступает во взаимодействие только по реакциям (2.48) и (2.49).

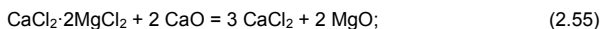
Таким образом, на стадии приготовления адсорбента в системе CaO - MgO - MeCl₂ возможно присутствие гидроксидов кальция и магния, CaCl₂·2MgCl₂, а также хлорида кальция, который присутствует в массе в виде тригидроксидхлорида кальция.

При прокаливании соединений системы CaO - MgO - MeCl₂ происходит реакция дегидратации гидроксидов кальция и магния по реакциям (2.22) и (2.32), а также разложения тригидроксидхлорида кальция по реакции (2.21), которые уже были рассмотрены ранее.

В статье [170] говорится о термодинамической устойчивости оксихлорида магния в интервале 298 – 1300 К в системе MgO - MgCl₂. Однако при прокаливании адсорбента оксихлорид магния способен разлагаться на хлорид и оксид магния при взаимодействии с оксидом кальция по реакции:



Аналогичным образом ведет себя и сложное бинарное соединение хлоридов кальция и магния при взаимодействии с оксидом кальция:



Проанализировав реакции (2.54) и (2.55) можно сделать вывод о том, что инициатором разложения является оксид кальция, который образуется в результате реакции дегидратации (реакция 2.32).

Таким образом, независимо от вида используемого раствора (хлорида кальция или магния) для приготовления массы, качественный состав адсорбента

остается постоянным как на стадии сушки, так и при его эксплуатации. Отличие состоит в изменении процентного соотношения оксида магния и оксида кальция, что в свою очередь приводит к получению адсорбента с различными физико-химическими свойствами. Также следует отметить, что оксид магния не участвует в формировании прочностной структуры адсорбента, а способен лишь повышать устойчивость адсорбента на воздухе при его хранении и эксплуатации.

Взаимодействие платины, палладия, родия и компонентов адсорбента с реакционным газом

Для того чтобы правильно подобрать адсорбент для улавливания того или иного металла, необходимо знать при каких температурах, в каком состоянии (газообразном или твердом) и в виде какого соединения (простое вещество или оксид) наиболее вероятно его образование. С этой целью был проведен термодинамический анализ возможных реакций образования соединений платиновых металлов.

С целью наглядности, термодинамический расчет с участием благородных металлов с газовой (рабочей) средой представлен в виде реакций, характеризующих их последовательное (ступенчатое) окисление от низшего к высшему оксиду.

В работах [110, 136] говорится о двойственном механизме потерь платинового катализатора, согласно которому, в зависимости от технологических условий, в процессе окисления аммиака платиноидные сетки теряют драгметаллы в виде механических частиц 30 – 70 %, в виде PtO_2 и в очень незначительном количестве в виде паров платины (в результате сублимации). Таким образом, необходимо было рассмотреть реакции с участием как твердой, так и газообразной платины.

В агрегате неполного окисления аммиака при температуре синтеза в состав газовой среды входит: $O_2(g)$, $H_2O(g)$, $NO(g)$ и $NH_3(g)$. Наибольший интерес представляют реакции с участием кислорода и паров воды. Реакции металлов платиновой группы с оксидами азота и аммиаком в данной работе не рассматривались, т.к., согласно литературным данным [146], эти соединения при $T = 1273\text{ K}$ не образуются или являются термодинамически неустойчивыми.

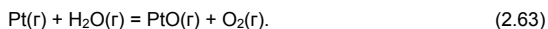
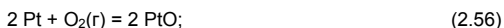
При взаимодействии платины с кислородом (реакции 2.56 – 2.61) образуются как твердые, так и газообразные оксиды платины (II), причем образование твердого оксида платины (II) возможно только до температуры 830 K, в то время как газообразный оксид может образовываться только из платины находящейся в газообразном состоянии [173]. При контакте платины с парами воды

(реакция 2.62) возможно лишь протекание реакции с образованием оксида платины (II) и водорода (табл. 2.4).

Таблица 2.4

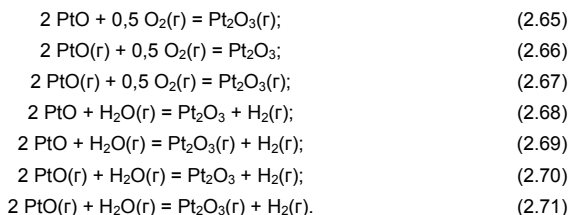
Значение ΔG_T^0 возможных реакций окисления платины (кДж)

№ реакции	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(2.56)	- 89,78	- 72,137	- 38,53	- 6,29	24,58	54,03
(2.57)	817,67	795,04	752,02	710,6	670,52	631,65
(2.58)	- 1131,3	- 1083	- 989,21	- 897,05	- 806,57	- 717,83
(2.59)	- 223,86	- 215,79	- 198,65	- 180,17	- 160,63	- 140,21
(2.60)	183,71	187,86	194,83	200,5	205,06	208,63
(2.61)	637,43	621,45	590,11	558,93	528,03	497,44
(2.62)	- 337,06	- 317,55	- 280,51	- 244,89	- 210,52	- 177,3
(2.63)	116,67	116,04	114,77	113,55	112,45	111,51



При дальнейшем окислении оксида платины (II), находящегося в конденсированном состоянии, термодинамически возможно до температуры 620 К образование только трехвалентного твердого оксида и только в конденсированном состоянии, в то время как оксид платины (II) в газообразном состоянии интенсивно взаимодействует как с кислородом (реакции 2.64 - 2.67) так и с парами воды (реакции 2.68 – 2.71) с образованием оксида платины (III) в различных агрегатных состояниях. Оксиды платины (III), образовавшиеся по реакциям 2.73, 2.75, скорее всего будут разлагаться при более высоких температурах (табл. 2.5).





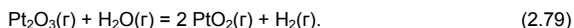
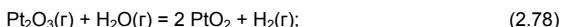
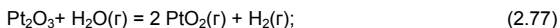
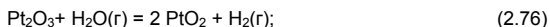
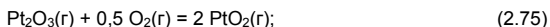
Согласно данным табл. 2.5, не исключена термодинамическая вероятность образования оксидов платины (IV). Как видно из реакции (2.72), оксид платины (IV) термодинамически устойчивее Pt_2O_3 (реакция 2.64) и менее, чем PtO (реакция 2.56).

Таблица 2.5

Значение ΔG° возможных реакций окисления оксидов платины (кДж)

№ реакции	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(2.64)	- 30,68	- 20,99	- 1,90	17,16	36,09	54,82
(2.65)	665,51	635,51	579,71	527,52	478,60	432,75
(2.66)	- 938,14	- 888,17	- 792,45	- 699,71	- 609,85	- 522,81
(2.67)	- 241,94	- 231,67	- 210,85	- 189,36	- 167,34	- 144,87
(2.68)	197,91	202,94	212,20	220,80	228,86	236,43
(2.69)	894,10	859,44	793,80	731,16	671,37	614,36
(2.70)	- 709,54	- 664,24	- 578,36	- 496,08	- 417,08	- 341,19
(2.71)	- 13,35	- 7,74	3,24	14,28	25,43	36,74
(2.72)	- 41,70	- 33,03	- 15,96	1,08	17,99	34,70
(2.73)	454,25	424,83	370,75	321,00	275,18	233,06
(2.74)	-737,89	-689,53	-597,56	-509,27	-424,53	-343,24
(2.75)	- 241,94	- 231,67	- 210,85	- 189,36	- 167,34	- 144,87
(2.76)	186,90	190,90	198,14	204,72	210,76	216,31
(2.77)	682,84	648,76	584,85	524,64	467,95	414,67
(2.78)	- 509,29	- 465,60	- 383,46	- 305,64	- 231,76	- 161,62
(2.79)	- 13,35	- 7,74	3,24	14,28	25,43	36,74

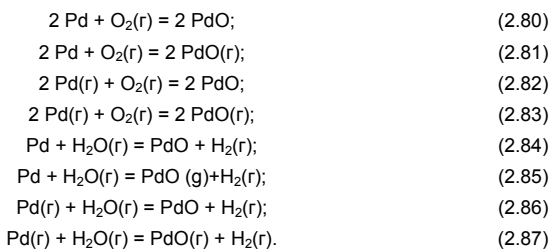
Пары воды, как и ранее (реакции 2.76, 2.77 и 2.79), проявляют инертность по отношению к оксидам платины находящимся в конденсированном состоянии:



Таким образом, образование газообразных оксидов в результате их испарения термодинамически маловероятно и возможно только из платины находящейся в газообразном состоянии. Само же существование оксидов платины в интервале температур эксплуатации платинового катализатора неполного окисления аммиака (1200 – 1300 К) с точки зрения термодинамики маловероятно (рис. 2.5). Однако ранее авторами [12] были проведены исследования, в которых доказывается возможность существования в атмосфере кислорода при температурах 1073 – 1773 К как твердых так и газообразных оксидов благородных металлов. Поэтому для дальнейшего детального изучения механизма взаимодействия платины с компонентами адсорбента рассматриваться будут не только реакции с элементарной платиной, но и с её оксидами.

В последнее время один из самых эффективных способов улавливания платины в производстве неконцентрированной азотной кислоты является использование пакетов сеток из палладия [105]. Основной недостаток данного метода – безвозвратные потери самого палладия. Учитывая подобие физико-химических свойств палладия и платины, вполне логично предположить, что палладий, как и сама платина, теряется не только в виде механических частиц, но и также в виде паров за счет сублимации [12].

В табл. 2.6 приведены значения энергии Гиббса для реакций с участием палладия и кислорода. Образование газообразного оксида палладия (II) возможно только из палладия находящегося в газообразном состоянии (реакция 2.83), причем выше температуры 925 К возможно обратное протекание реакции. Существование оксида палладия (II) в конденсированном состоянии термодинамически возможно только до температуры 1150 К (реакция 2.80), в то время как газообразный палладий способен образовывать твердый оксид во всем исследуемом интервале температур (реакция 2.82), который затем разлагается по обратной реакции.



Также были рассмотрены реакции с участием паров воды (реакции 2.84 – 2.87). Как видно из табл. 2.6, термодинамически возможно протекание реакции только между газообразным палладием и парами воды с образованием твердого оксида (реакция 2.86), остальные реакции маловероятны.

Таблица 2.6

Значение ΔG_T^0 возможных реакций окисления палладия (кДж)

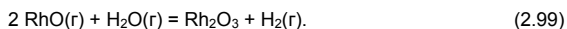
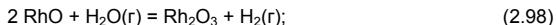
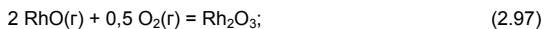
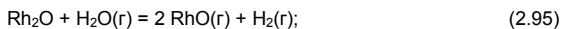
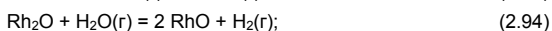
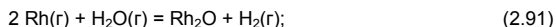
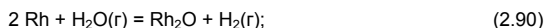
№ реакции	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(2.80)	- 85,29	- 74,86	- 54,17	- 33,81	- 14,23	4,31
(2.81)	304,78	293,8	273,22	253,37	234,22	215,69
(2.82)	- 414,58	- 389,55	- 340,61	- 292,47	- 245,52	- 199,97
(2.83)	- 24,51	- 20,81	- 13,22	- 5,29	2,93	11,41
(2.84)	143,31	149,07	159,93	169,83	178,54	185,92
(2.85)	533,37	517,81	487,31	457,01	426,99	397,31
(2.86)	- 185,98	- 165,61	- 126,51	- 88,83	- 52,75	- 18,36
(2.87)	204,08	203,12	200,87	198,35	195,70	193,02

Таким образом, оксид палладия термодинамически устойчивее оксидов платины, образование оксидов происходит, в основном, за счет кислорода и, как следствие, потери палладия, скорее всего, происходят не только в виде механических частиц и паров, но и в виде оксидов.

На сегодняшний день одним из самых эффективных и распространенных катализаторов процесса неполного окисления аммиака является, катализатор на основе сплава № 5, в состав которого, помимо платины и палладия, входит родий,

который необходим для повышения жаропрочности катализаторной сетки и который теряется в результате протекания каталитического процесса. Поэтому, для изучения процессов сорбции соединений родия и выяснения химизма их образования, была рассмотрены реакции взаимодействия металлического родия с газовой средой при температурах синтеза (1173 – 1273 К).

Ниже приведены наиболее вероятные реакции с участием кислорода (реакции 2.88 и 2.89) и паров воды (реакции 2.90 и 2.91). Как и в случае реакций образования летучих соединений платины и палладия, пары воды реагируют только с газообразными соединениями родия (реакция 2.91), в то время как кислород легко взаимодействует с соединениями родия с образованием различных оксидов (реакции 2.92, 2.93, 2.96, 2.97):



Проанализировав результаты термодинамического расчета (табл. 2.7), можно сделать вывод, что наиболее термодинамически устойчивыми являются оксиды Rh_2O (реакция 2.89) и Rh_2O_3 (реакция 2.96). Образование двухвалентного оксида родия термодинамически возможно только до 890 К.

Учитывая условия проведения синтеза неполного окисления аммиака и результаты термодинамического расчета, вероятнее всего предположить, что металлический родий окисляется до Rh_2O_3 и именно данное соединение (помимо металлического родия) затем взаимодействует с компонентами адсорбента.

При разработке различных видов сорбентов, одна из главных проблем которую необходимо решить – это выбор такого оптимального состава адсорбента, который бы обеспечивал высокую степень улавливания и, в то же время, был устойчив к рабочим средам в условиях его эксплуатации.

Таблица 2.7

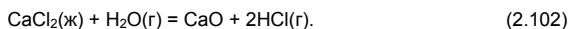
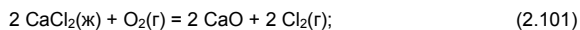
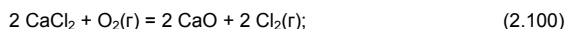
Значение ΔG_T^0 возможных реакций окисления родия (кДж)

№ реакции	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(2.88)	- 77,31	- 71,40	- 60,40	- 50,01	- 40,14	- 30,73
(2.89)	- 1098,55	- 1061,43	- 989,93	- 919,98	- 851,45	- 784,24
(2.90)	151,28	152,53	155,02	157,51	160,01	162,50
(2.91)	- 869,96	- 837,50	- 775,83	- 716,34	- 658,68	- 602,63
(2.92)	- 60,81	- 49,81	- 28,93	- 8,89	10,37	28,87
(2.93)	839,74	814,66	767,45	722,53	679,63	638,57
(2.94)	167,79	174,12	185,16	194,75	203,14	210,48
(2.95)	1068,33	1038,60	981,55	926,17	872,40	820,19
(2.96)	- 138,54	- 128,64	- 108,76	- 88,54	- 68,16	- 47,72
(2.97)	- 1039,09	- 993,12	- 905,14	- 819,96	- 737,42	- 657,42
(2.98)	90,05	95,29	105,33	115,10	124,61	133,90
(2.99)	- 810,49	- 769,18	- 691,05	- 616,32	- 544,65	- 475,81

Устойчивость адсорбента, как правило, выражается в проявлении инертности (отсутствие какого-либо взаимодействия) компонентов адсорбента к рабочим средам при условиях проведения данного процесса.

Как отмечалось выше, в условиях неполного окисления аммиака при температурах 1173 – 1223 К в адсорбенте, помимо хлорида кальция, присутствуют оксиды магния и кальция. Вероятность взаимодействия этих оксидов с рабочей средой (H_2O , O_2 , NH_3 , NO_x) при высоких температурах незначительна [146]. С другой стороны, наибольший интерес представляют реакции с участием хлорида кальция, как одни из возможных причин снижения содержания хлоридов в адсорбенте.

Согласно [170] взаимодействие хлорида кальция с кислородом и парами воды при повышенных температурах идет по реакциям:



Однако, согласно данным табл. 2.8, протекание этих реакций при температурах 1173 – 1273 К термодинамически маловероятно.

Таблица 2.8

Значение ΔG^0 возможных реакций взаимодействия адсорбента с газовой средой (кДж)

№ реакции	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(2.100)	291,75	281,82	263,46	246,19	229,86	214,38
(2.101)	251,56	248,40	249,02	255,43	265,66	278,61
(2.102)	163,77	155,56	142,63	132,44	124,07	116,99

Вполне вероятно, что давление, при котором осуществляется синтез, играет немаловажную роль в протекании реакций, отвечающих за безвозвратные потери соединений хлора в адсорбенте. Выяснение причин, вследствие которых наблюдается ухудшение прочностных характеристик, позволило бы устранить или уменьшить их нежелательное воздействие. Учитывая тот факт, что в рамках термодинамики не представляется возможным решить данную проблему, то необходимо провести дополнительные физико-химические исследования по установлению механизма, отвечающего за потери хлоридов в массе адсорбента.

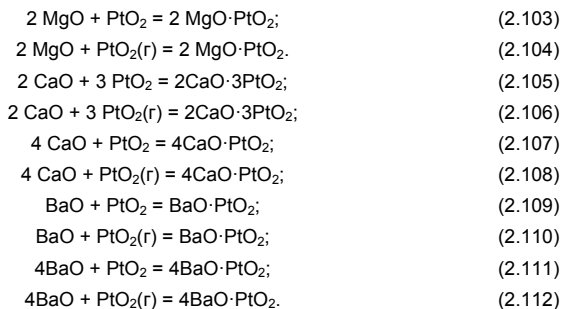
Взаимодействия компонентов адсорбента с соединениями платины, палладия и родия

Поскольку при эксплуатации адсорбента на основе оксидов щелочноземельных металлов происходит не только механическое улавливание теряемых частиц, но и имеют место процессы хемосорбции металлов катализаторной сетки [174], то для изучения химизма этих процессов был проведен термодинамический анализ взаимодействия оксидов кальция и магния с соединениями платины, палладия и родия.

Кроме того, в работе были проведены термодинамические исследования реакций взаимодействия оксидов бария и стронция с металлами катализаторной сетки (Pt, Pd и Rh), как один из возможных путей повышения сорбционной способности адсорбента при добавлении в его состав других оксидов.

Термодинамически устойчивый оксид платины (PtO_2) в условиях процесса неполного окисления аммиака при попадании на поверхность адсорбента, способен

вступать во взаимодействие с оксидами щелочноземельных металлов по следующим реакциям [175]:



Оценивая численные значения ΔG_T^0 (табл. 2.9) этих реакций, можно сделать вывод о том, что во II группе периодической системы (группе щелочноземельных металлов) от магния к барию наблюдается повышение сорбционных свойств этих оксидов по отношению к оксиду платины (IV). Однако такой вывод требует практического подтверждения.

Сложные соединения оксида стронция с оксидами платины в литературе найдены не были. Учитывая тот факт, что предполагается использовать адсорбент не только при высоких, но и при низких температурах, то дополнительно была рассчитаны термодинамические характеристики следующих реакций:



Как видно из табл. 2.9, при взаимодействии оксида платины с оксидами щелочноземельных металлов наиболее вероятно образование следующих соединений: $2 \text{MgO} \cdot \text{PtO}_2$, $4 \text{CaO} \cdot \text{PtO}_2$, $4 \text{BaO} \cdot \text{PtO}_2$, причем при сорбции поверхностью адсорбента газообразных оксидов платины, вероятность образования этих соединений значительно возрастает.

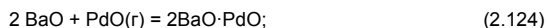
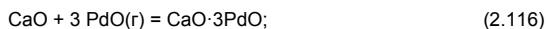
Таким образом, очень вероятным является то, что адсорбент, изготовленный из оксидов кальция и магния, способен улавливать как твердые, так и газообразные оксиды платины и образовывать следующие соединения: $2 \text{MgO} \cdot \text{PtO}_2$, $4 \text{CaO} \cdot \text{PtO}_2$. При этом использование других оксидов щелочноземельных металлов, таких как бария и стронция, также может быть эффективным для приготовления адсорбента.

Таблица 2.9

Значение ΔG_r^0 реакций взаимодействия компонентов адсорбента с оксидами платины (кДж)

№ реакции	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(2.103)	- 39,59	- 40,05	- 40,95	- 41,86	- 42,76	- 43,66
(2.104)	- 287,56	- 268,98	- 234,31	- 201,81	- 171,36	- 142,85
(2.105)	- 96,77	- 99,27	- 104,17	- 109,08	- 113,98	- 118,88
(2.106)	- 840,69	- 786,06	- 684,23	- 588,95	- 499,77	- 416,43
(2.107)	- 148,79	- 150,74	- 154,57	- 158,40	- 162,23	- 166,06
(2.108)	- 396,76	- 379,67	- 347,92	- 318,36	- 290,83	- 265,24
(2.109)	- 48,82	- 50,22	- 52,96	- 55,71	- 58,45	- 61,19
(2.110)	- 745,01	- 706,72	- 634,56	- 566,06	- 500,97	- 439,13
(2.111)	- 72,10	- 71,93	- 71,61	- 71,28	- 70,95	- 70,62
(2.112)	- 320,07	- 300,86	- 264,96	- 231,24	- 199,55	- 169,80
(2.113)	- 364,71	- 364,29	- 363,46	- 362,64	- 361,81	- 360,98
(2.114)	- 612,68	- 593,22	- 556,82	- 522,59	- 490,41	- 460,17

Как и для случая с платиной, были рассмотрены все возможные реакции с участием оксидов щелочноземельных металлов и оксида палладия (II) [176]:



Численные значения энергии Гиббса представленные в табл. 2.10, показывают, что при эксплуатации адсорбента в агрегате неполного окисления аммиака наиболее вероятно образование следующих соединений: $\text{CaO} \cdot 3\text{PdO}$, $2\text{SrO} \cdot \text{PdO}$, $2\text{BaO} \cdot \text{PdO}$.

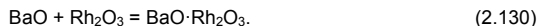
Таблица 2.10

Значение ΔG_T^0 реакций взаимодействия компонентов адсорбента с оксидом палладия (кДж)

№ реакции	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(2.115)	- 56,50	- 57,87	- 60,54	- 63,22	- 65,90	- 68,58
(2.116)	- 1226,69	- 1164,08	- 1042,69	- 924,77	- 811,27	- 702,73
(2.117)	- 80,70	- 81,00	- 81,60	- 82,19	- 82,79	- 83,39
(2.118)	- 1250,88	- 1187,22	- 1063,74	- 943,74	- 828,16	- 717,54
(2.119)	- 60,62	- 60,79	- 61,11	- 61,44	- 61,76	- 62,08
(2.120)	- 450,68	- 429,53	- 388,49	- 348,62	- 310,22	- 273,47
(2.121)	- 111,21	- 111,47	- 111,98	- 112,50	- 113,01	- 113,52
(2.122)	- 501,27	- 480,21	- 439,36	- 399,68	- 361,47	- 324,91
(2.123)	- 128,45	- 128,23	- 127,81	- 127,38	- 126,96	- 126,54
(2.124)	- 518,51	- 496,97	- 455,19	- 414,57	- 375,42	- 337,92
(2.125)	- 70,26	- 70,12	- 69,87	- 69,61	- 69,35	- 69,09
(2.126)	- 460,32	- 438,86	- 397,25	- 356,79	- 317,81	- 280,48

Как и в случае с платиной, использование адсорбента на основе оксидов щелочноземельных металлов будет эффективным и для улавливания частиц палладия теряемых при использовании палладиевых сеток.

Учитывая то факт, что оксид родия (III) устойчив при высоких температурах (1173 – 1273 К), были рассмотрены реакции только с участием оксида родия находящегося в конденсированном состоянии:



При оценке численных значений энергии Гиббса была получена такая же зависимость эффективности протекания реакции образования сложных соединений родия от положения оксида щелочноземельного металла в периодической таблице, как и для случаев описанных выше.

Таблица 2.11

Значение ΔG_r^0 реакций взаимодействия компонентов адсорбента с оксидом родия (кДж)

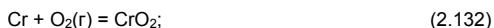
№ реакции	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(2.127)	- 28,83	- 29,33	- 30,30	- 31,28	- 32,26	- 33,24
(2.128)	- 56,69	- 57,97	- 60,46	- 62,96	- 65,46	- 67,96
(2.129)	- 81,35	- 81,56	- 81,77	- 81,88	- 81,94	- 81,98
(2.130)	- 95,39	- 95,13	- 94,49	- 93,79	- 93,05	- 92,31

Вероятность протекания реакций (табл. 2.11) дает возможность предположить об эффективном использовании адсорбента для улавливания не только оксидов платины и палладия, но и оксида родия [175, 176].

Взаимодействие компонентов адсорбента с соединениями поливалентных металлов.

При загрузке адсорбента в основной аппарат синтеза азотной кислоты предлагается использовать корзины, изготовленные из высоколегированной стали 12X18H10T. Учитывая условия протекания процесса и состав газовой смеси в реакторе, был проведен термодинамический расчет термодинамических показателей реакций образования оксидов железа, никеля и хрома, а также нежелательных реакций взаимодействия этих оксидов с компонентами адсорбента [177, 178].

Были рассмотрены реакции образования различных оксидов металлов с участием кислорода (реакции 2.131 – 2.137) и паров воды (реакции (2.138 – 2.144).



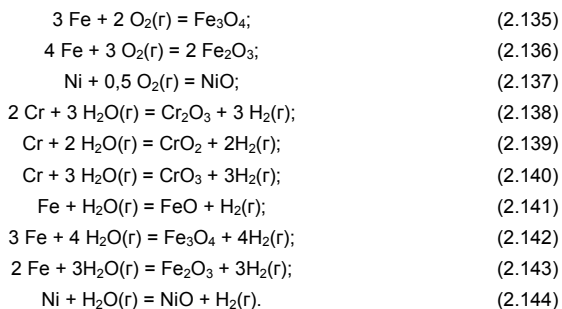


Таблица 2.12

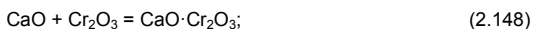
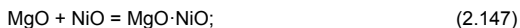
Значение ΔG_T^0 реакций образования различных оксидов металлов (кДж)

№ реакции	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(2.131)	- 2117,93	- 2062,68	- 1956,33	- 1851,80	- 1748,33	- 1654,47
(2.132)	- 525,66	- 507,37	- 472,04	- 437,35	- 403,18	- 369,42
(2.133)	- 1026,89	- 974,51	- 872,94	- 773,05	- 674,66	- 577,62
(2.134)	- 244,30	- 234,57	- 210,00	- 184,76	- 159,63	- 133,98
(2.135)	- 1014,17	- 970,68	- 869,08	- 767,38	- 669,22	- 573,54
(2.136)	- 1480,69	- 1413,75	- 1260,53	- 1106,04	- 954,15	- 802,88
(2.137)	- 214,84	- 205,36	- 187,32	- 169,96	- 153,11	- 136,65
(2.138)	- 373,18	- 359,54	- 335,88	- 314,98	- 295,86	- 277,89
(2.139)	- 68,47	- 59,50	- 43,85	- 30,08	- 17,64	- 6,20
(2.140)	172,34	184,54	205,82	224,39	240,98	256,03
(2.141)	- 15,71	- 10,64	4,09	18,88	33,14	47,63
(2.142)	- 99,78	- 74,95	- 12,70	47,17	101,86	152,91
(2.143)	- 54,56	- 35,08	12,02	57,90	101,23	143,40
(2.144)	13,76	18,57	26,77	33,68	39,66	44,97

Как видно из табл. 2.12, реакции с участием кислорода протекают интенсивней, чем те же реакции с участием паров воды, в то время как протекание некоторых термодинамически маловероятно (реакции 2.140, 2.144). Оценивая численные значения энергии Гиббса, можно сделать вывод, что наиболее термодинамически устойчивыми являются следующие оксиды: Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и NiO ,

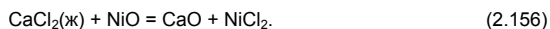
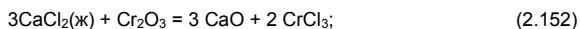
образование которых в аппарате происходит, скорее всего, по реакциям (2.131, 2.134, 2.137).

Возможные реакции, протекание которых может приводить к изменению сорбционных свойств адсорбента за счет связывания активных оксидов кальция и магния, следующие:

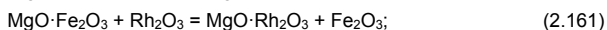
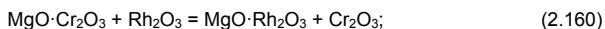
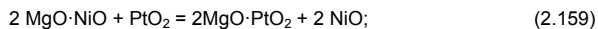
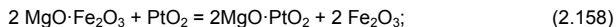
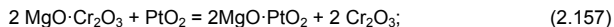


Согласно данным табл. 2.13, образование бинарных оксидов кальция и магния с вышеперечисленными соединениями при температурах эксплуатации адсорбента термодинамически возможно.

Взаимодействие оксидов никеля, хрома и железа с хлоридом кальция, в различных агрегатных состояниях, по реакциям 2.151 – 2.156, согласно данным табл. 2.15 маловероятно. Следовательно, оксиды металлов не будут влиять на прочность адсорбента, а будет происходить только дезактивация внешней поверхности сорбента, приводящей к снижению степени улавливания.



Доказательством изменения сорбционных свойств адсорбента может служить протекание следующих реакций [179]:



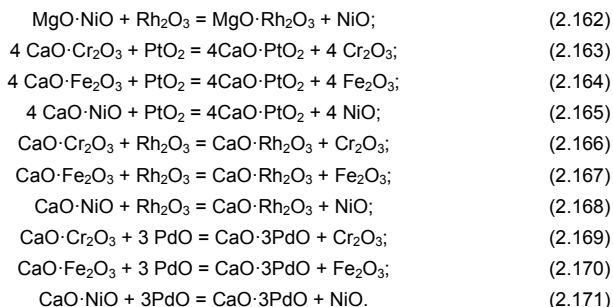


Таблица 2.13

Значение ΔG_T^\ominus реакций взаимодействия компонентов адсорбента с оксидами металлов (кДж)

№ реакции	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(2.145)	- 98,07	- 99,12	- 101,19	- 103,25	- 105,31	- 107,37
(2.146)	- 214,95	- 217,01	- 220,80	- 223,61	- 226,09	- 229,02
(2.147)	- 48,95	- 48,84	- 45,11	- 38,00	- 28,38	- 16,76
(2.148)	- 40,19	- 39,77	- 38,40	- 36,81	- 35,17	- 33,56
(2.149)	- 39,48	- 40,21	- 41,65	- 43,08	- 44,51	- 45,94
(2.150)	- 21,04	- 21,46	- 22,28	- 23,10	- 23,92	- 24,74
(2.151)	523,84	528,67	538,52	548,23	557,34	565,59
(2.152)	463,55	478,55	516,86	562,08	611,05	661,94
(2.153)	492,41	488,54	476,81	462,22	446,48	430,61
(2.154)	432,12	432,75	433,88	435,09	436,37	437,72
(2.155)	102,68	103,83	106,38	109,24	112,33	115,61
(2.156)	82,58	87,12	99,16	113,86	130,24	147,72

Как видно из табл. 2.14, лишь оксид никеля (II), возможно не оказывает влияния на образование бинарных оксидных соединений благородных металлов (реакции 2.162, 2.168 и 2.171).

Принимая во внимание эффективность протекания реакций между компонентами адсорбента и оксидами хрома, никеля и железа, вполне возможно

использование предлагаемого в этой работе адсорбента для очистки газовых выбросов в различных металлургических производствах [180].

Таким образом, в условиях синтеза возможно образование оксидов никеля, железа и хрома, которые способствуют изменению сорбционных свойств адсорбента при непосредственном контакте с поглотительной массой.

Таблица 2.14

Значение ΔG_T^\ominus реакций взаимодействия компонентов адсорбента с платиноидами (кДж)

№ реакции	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(2.157)	40,80	39,48	35,84	31,76	27,59	23,45
(2.158)	39,38	40,38	42,34	44,30	46,26	48,22
(2.159)	2,50	2,87	3,61	4,34	5,08	5,82
(2.160)	11,36	10,44	8,09	5,53	2,91	0,32
(2.161)	10,66	10,89	11,34	11,80	12,25	12,70
(2.162)	- 7,79	- 7,87	- 8,02	- 8,18	- 8,34	- 8,50
(2.163)	243,51	245,76	250,17	254,59	259,01	263,43
(2.164)	711,00	717,30	728,62	736,04	738,11	734,03
(2.165)	47,00	44,63	25,85	- 6,42	- 48,72	- 99,01
(2.166)	41,38	41,16	40,72	40,29	39,85	39,41
(2.167)	158,25	159,04	160,33	161,65	162,63	163,06
(2.168)	- 7,75	- 9,12	- 15,36	- 24,97	- 37,08	- 51,20
(2.169)	41,57	41,26	40,64	40,03	39,41	38,79
(2.170)	158,45	159,14	160,25	161,65	162,63	163,06
(2.171)	- 7,75	- 9,12	- 15,36	- 24,97	- 37,08	- 51,20

Для того, чтобы наиболее подробно изучить механизм этих взаимодействий, необходимо проведение дополнительных физико-химические исследований.

Таким образом, на основании термодинамических исследований систем $\text{CaO} - \text{CaCl}_2$, $\text{MgO} - \text{MgCl}_2$, $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{MeCl}_2$ установлено, что связывание оксида кальция в адсорбенте может происходить за счет образования тригидроксидхлорида кальция. При этом, в условиях эксплуатации адсорбента основными компонентами будут оксиды кальция и магния, а также хлорид кальция, который будет

присутствовать в адсорбенте независимо от вида выбранного раствора для приготовления массы (CaCl_2 или MgCl_2). Протекание химических реакций в массе адсорбенте при различных температурах не должно приводить к уменьшению содержания хлорида кальция, в результате чего такой состав будет стабильным в условиях эксплуатации.

В условиях неполного окисления аммиака термодинамически вероятнее образование PtO_2 , PdO и Rh_2O_3 , а термодинамические характеристики реакций образования сложных соединений металлов платиновой группы с оксидами щелочноземельных металлов позволяет ожидать высокую эффективность их использования в качестве основных компонентов адсорбента.

РАЗДЕЛ 3. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АДсорбЕНТА

Выбор основных компонентов адсорбента для улавливания металлов платиновой группы

Для выбора оптимальных соотношений между компонентами адсорбента на основании результатов термодинамических исследований были проведены исследования по влиянию состава на технологические показатели адсорбента.

Так, в ходе проведения термодинамических исследований была установлена зависимость изменения изобарно-изотермического потенциала во второй группе от магния к бария и показано, что термодинамическая вероятность образования сложных соединений щелочноземельных металлов с металлами платиновой группы тем выше, чем более выражены основные свойства оксида щелочноземельного металла. Поэтому, с точки зрения термодинамики, оксид бария должен обладать значительно лучшими сорбционными свойствами, чем оксид кальция, а значит, будет способствовать повышению степени улавливания адсорбента.

С другой стороны, другим важным критерием качества адсорбента может служить его влагоустойчивость. Общая влагоустойчивость адсорбента будет определяться растворимостью в воде каждого из отдельных компонентов, входящих в его состав. А поскольку основными соединениями, присутствующими в готовом адсорбенте, будут хлориды и гидроксиды щелочноземельных металлов, то именно их степень растворимости в воде и будет оказывать влияние на влагоустойчивость адсорбента (табл. 3.1, 3.2).

Таблица 3.1

Растворимость хлоридов щелочноземельных металлов в воде, % (масс.)

Соединение	Температура, К					
	273	293	313	333	353	373
MgCl ₂	34,5	35,3	36,5	37,9	39,8	42,2
CaCl ₂	37,3	42,7	53,4	57,8	59,5	61,4
SrCl ₂	30,3	34,6	39,5	45,0	47,5	50,2
BaCl ₂	24,0	26,5	29,2	31,7	34,3	36,8

Таблица 3.2

Растворимость гидроксидов щелочноземельных металлов в воде, г в 100 г H₂O

Соединение	Температура, К				
	273	293	298	353	373
Mg(OH) ₂	-	0,002	0,000642	-	0,004
Ca(OH) ₂	-	0,1	0,148	-	0,077
Sr(OH) ₂	-	0,7	-	-	-
Ba(OH) ₂	1,65	3,4	-	101,4	-

Как видно из табл. 3.1, хлорид бария обладает наименьшей растворимостью в воде среди представленных хлоридов, что довольно положительно впоследствии может сказаться на влагустойчивости поглотительной массы. Однако, для образования прочностной структуры адсорбента (процесса связывания) необходим гидроксид бария, который обладает при комнатной температуре растворимостью в воде в 34 раза выше, чем гидроксид кальция (табл. 3.2). Следовательно, учитывая тот факт, что массовое содержание гидроксидов в массе адсорбента составляет около 70 % от общей массы, то использование гидроксидов бария, а следовательно, и стронция (табл. 3.2) приведет к нежелательному снижению влагустойчивости поглотительной массы. Так, при длительном хранении адсорбента на воздухе будет происходить постепенное ухудшение его прочностных характеристик, приводящих, впоследствии, к растрескиванию и полному разрушению гранулы адсорбента.

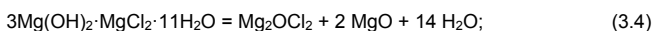
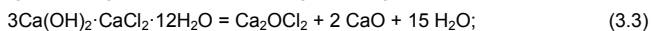
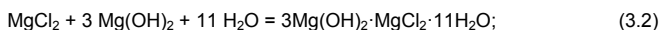
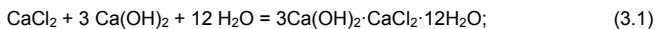
Кроме того, гидроксид бария на воздухе способен активно вступать во взаимодействие с CO₂ с образованием карбоната бария, который является термически устойчивым до 1300 К, т.е. при температурах неполного окисления аммиака. Поэтому, будет снижаться не только прочность адсорбента, но и уменьшаться его степень улавливания.

Другим существенным недостатком использования соединений бария и стронция является достаточно высокий класс опасности, что, в свою очередь, приведет к повышению уровня вредности такой технологии и увеличению затрат на мероприятия по обеспечению безопасности данного производства, в то время, как соединения магния и кальция являются сравнительно дешевыми и относительно безвредными [181].

Таким образом, с точки зрения вредности, стоимости и доступности исходного сырья, физико-химических свойств будущего адсорбента, наиболее целесообразно использование соединений магния и кальция.

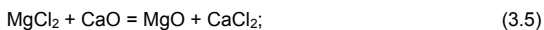
Образование прочностной структуры адсорбента

В более ранних работах [110, 136, 182] механизм образования прочностной структуры адсорбента, а также химизм процесса приготовления поглотительной массы представляли в виде следующих реакций:



Однако представление механизма образования прочностной структуры в виде вышеприведенных реакций не согласуется с результатами термодинамического расчета. Поэтому были проведены практические исследования по уточнению химизма процессов протекающих в адсорбенте при его приготовлении и последующей термообработке.

Протекание реакции с участием хлорида магния (реакция 3.2) возможно лишь при использовании водного раствора хлорида магния в избыточном количестве, т.к. согласно результатам термодинамического расчета, а также обменным реакциям [164, 165]:



хлорид магния будет интенсивно реагировать с соединениями кальция до их полного расходования (реакции 3.5 и 3.6), после чего только возможно протекание реакции (3.2). А т.к. для приготовления поглотительной массы используется водный раствор соли, то протекание этой реакции маловероятно.

Для практического подтверждения данных положений был проведен рентгенофазовый анализ образцов адсорбента приготовленных с использованием хлорида кальция и магния. В результате чего были получены две абсолютно одинаковые рентгенограммы (рис. 3.1), на которых, помимо линий CaCO_3 , MgO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, идентифицируется линия $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ со следующими межплоскостными расстояниями ($d \cdot 10^{-10}$, м): 2,78; 4,17; 4,63; 8,40; 9,58. А в результате петрографического анализа были обнаружены крупные призматические кристаллы вытянутой формы, с углом погасания 20° , $n_g = 1,537$; $n_m = 1,536$; $n_p = 1,517$, что соответствует описанию кристаллов тригидроксидхлорида кальция.

Данные результаты согласуются с результатами термодинамического расчета [163 - 165] и ещё раз подтверждают тот факт, что независимо от вида водного раствора (CaCl_2 или MgCl_2), используемого для приготовления адсорбента основным компонентом, входящим в его состав, является $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

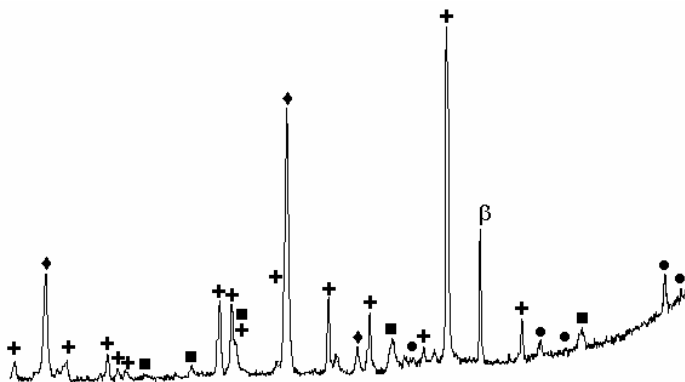
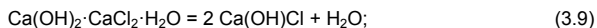
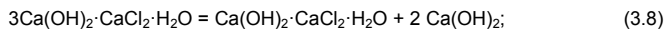
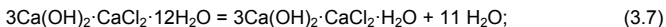


Рис. 3.1. Рентгенограмма свежеприготовленного адсорбента:
+ - CaCO_3 ; **♦** - MgO ; **■** - $\text{Ca}(\text{OH})_2$; **●** - $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, протекание реакции (3.2) не было подтверждено, и, как следствие, разложение тригидроксида магния по реакции (3.4) маловероятно.

Другим не менее спорным моментом при изучении химизма приготовления поглотительной массы являлось неоднозначность суждения о возможных путях разложения тригидроксида кальция при термообработке адсорбента на последующих стадиях технологического процесса.

В предыдущих работах [110] считалось, что тригидроксида кальция при повышении температуры способен разлагаться с образованием оксихлорида и оксида кальция согласно реакции (3.3). Согласно же результатам более поздних исследований [136], разложение тригидроксида кальция представляли в виде следующих уравнений:



Однако, факт образования оксихлорида кальция, а также основного хлорида кальция в результате проведенного термодинамического расчета в исследуемом интервале температур (273 – 1300 К) не был подтвержден.

С другой стороны, в работе [166] говорится о том, что разложение тригидроксидхлорида кальция происходит следующим образом: сначала при 323, 393 и 773 К происходит ступенчатая дегидратация с потерей кристаллизационной воды, а затем при 773 – 873 К происходит его полное разложение на оксид и хлорид кальция, соответственно.

Для практического подтверждения той или иной точки зрения был проведен рентгенофазовый анализ образца адсорбента прокаленного при температуре 1223 – 1253 К в течении трех часов (рис. 3.2).

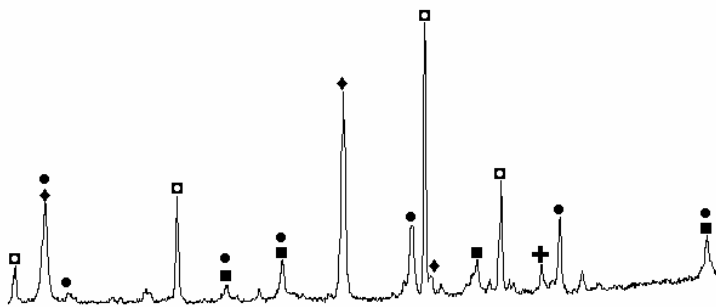


Рис. 3.2. Рентгенограмма прокаленного адсорбента:
 □ - CaO; + - CaCO₃; ♦ - MgO; ■ - Ca(OH)₂; ● - Ca(OH)₂·CaCl₂·H₂O

Как видно из рис. 3.2, помимо оксидов магния и кальция, а также гидроксида и карбоната кальция, в прокаленном адсорбенте идентифицируется линия гидроксидхлорида кальция со следующими межплоскостными расстояниями ($d \cdot 10^{-10}$, м): 1,491; 1,524; 1,803; 1,936; 2,355; 3,178; 4,97. С другой стороны, результаты петрографического анализа прокаленных образцов, также свидетельствуют о присутствии в них Ca(OH)₂·CaCl₂·H₂O, характеризующегося наличием кристаллов в виде гексагональных призм и пластинок с $n_0 = 1,638$ и $n_1 = 1,634$. Поэтому, утверждение о том, что тригидроксидхлорид кальция разлагается с образованием оксихлорида кальция (реакция 3.2) или основного хлорида кальция через стадию образования гидроксидхлорида кальция (реакции 3.7 – 3.9) является ошибочным [183].

Также, для практического подтверждения выше изложенных утверждений, был проведен дериватографический анализ свежеприготовленного и прокаленного адсорбента (рис. 3.3, 3.4) [184].

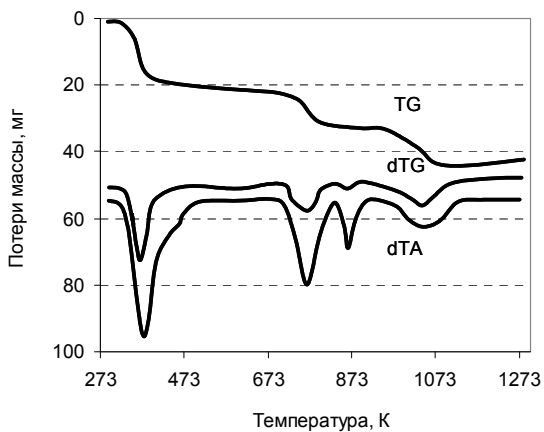


Рис. 3.3. Дериватограмма просушенного адсорбента

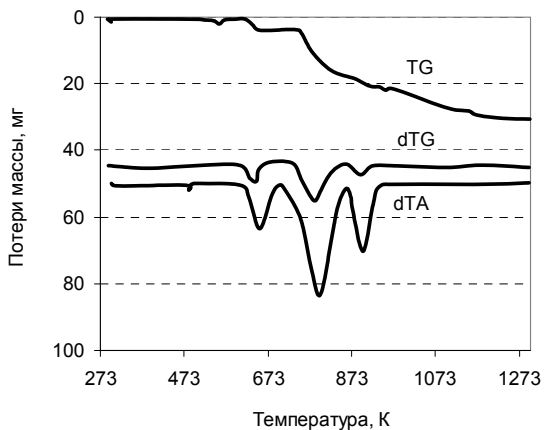


Рис. 3.4. Дериватограмма прокаленного адсорбента

Как видно из рис. 3.3, на кривой ДТА просушенного адсорбента можно увидеть наличие следующих эндотермических эффектов:

- в интервале температур 373 – 523 К происходит ступенчатая дегидратация тригидроксидхлорида кальция;

- при 773 К происходит разложение тригидроксидхлорида кальция на хлорид кальция и гидроксид кальция, с последующим разложением до оксида кальция при 823 К [186];

- при 1045 К происходит плавление хлорида кальция с одновременным разложением оксихлорида кальция, образование которого происходит после разложения гидроксида кальция в интервале 920 – 970 К.

При изучении дериватограммы прокаленного адсорбента (рис. 3.4) были установлены следующие эндотермические эффекты:

- при 773 К дегидратация гидроксидхлорида кальция ($\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$);

- при 852 К разложение гидроксидхлорида кальция, что свидетельствует о более высокой его термостойкости по сравнению с тригидроксидхлоридом кальция.

Отсутствие эндотермического эффекта соответствующего плавлению хлорида кальция на термограмме для прокаленного адсорбента объясняется тем, что хлорид кальция при высоких температурах (1173 – 1373 К) способен в себе растворять оксид кальция и тем самым изменять кристаллическую структуру адсорбента [170]. Благодаря чему, температура плавления самого хлорида кальция возрастает.

Таким образом, на основании результатов термографического и рентгенофазового анализа можно сделать вывод о том, что хлорид кальция способствует сохранению прочностных характеристик адсорбента после прокаливания за счет образования гидроксидхлорида кальция, а сам механизм образования прочностной структуры адсорбента можно представить в виде следующей цепочки последовательных реакций [183]:



Очень долгое время считалось, что после термообработки адсорбента возможно образование не только $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Ca(OH)Cl , но и $\text{Ca(ClO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [110]. Это объясняется тем, что дифракционные характеристики этих соединений на полученных рентгенограммах очень близки (табл. 3.3) [185, 186].

Таблица 3.3

Дифракционные характеристики сложных хлорсодержащих соединений кальция

Соединения					
Ca(OH)Cl		CaCl ₂ ·Ca(OH) ₂ ·H ₂ O		Ca(ClO) ₂ ·4H ₂ O	
d 10 ⁻¹⁰ м	I, %	d 10 ⁻¹⁰ м	I, %	d 10 ⁻¹⁰ м	I, %
4,934	13	4,92	50	4,95	20
3,341	8	3,32	20	-	-
3,167	56	3,15	90	3,18	63
2,771	26	2,75	20	-	-
2,476	12	2,46	20	2,47	5
2,35	100	2,34	100	2,36	100
1,931	39	1,92	70	1,93	50
1,80	6	1,79	30	1,80	10
1,65	9	1,68	10	1,70	5
-	-	1,64	20	-	-
1,523	14	1,52	30	1,52	15
1,493	18	1,49	40	1,49	20
1,48	6	1,30	30	1,30	5
1,254	10	1,27	20	-	-

На рис. 3.5 представлена рентгенограмма образца приготовленного из смеси CaO и CaCl₂ в равном соотношении и прокаленного при 1273 К в течении одного часа.

По данным, представленным на рис. 3.5 можно идентифицировать любое из вышеперечисленных соединений. Однако, принимая во внимание результаты термодинамического расчета, можно утверждать, что образование Ca(OH)Cl и Ca(ClO)₂·4H₂O в условиях приготовления и дальнейшей термообработки адсорбента маловероятно, в то время как образование гидроксидхлорида кальция термодинамически возможно и согласуется с данными, представленными в работе [169].

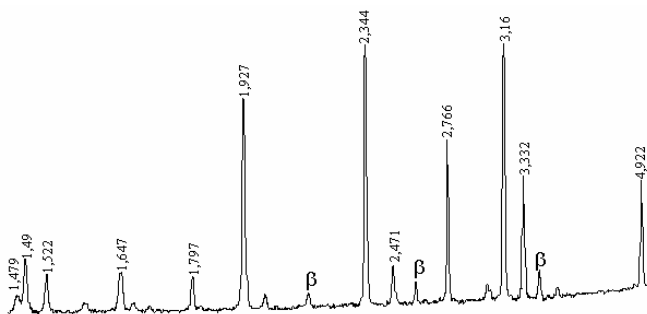


Рис. 3.5. Рентгенограмма прокаленной смеси CaO и CaCl₂

Особый интерес представляют процессы, протекание которых возможно в адсорбенте после его приготовления или прокалывания с течением длительного времени, т.к. это может дать ответ на вопрос о причинах повышения или ухудшения прочностных характеристик адсорбента и времени просушивания готовой поглотительной массы.

С этой целью были проведены рентгенофазовые исследования образцов просушенного и прокаленного адсорбента и оставленных на воздухе в течении 5 и 10 суток, соответственно (рис. 3.6 - 3.8).

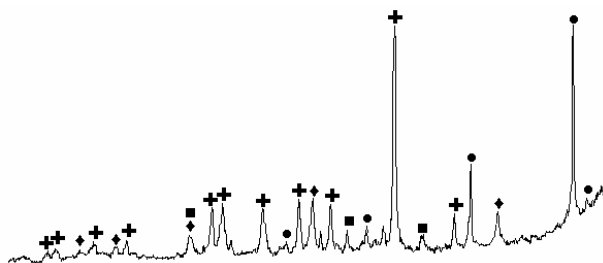


Рис. 3.6. Рентгенограмма просушенного адсорбента после 5 суток нахождения на воздухе:

+ - CaCO₃; ♦ - Mg(OH)₂; ■ - Ca(OH)₂; ● - 3Ca(OH)₂·CaCl₂·12H₂O

Сопоставление полученных рентгенограмм показывает, что состав просушенного и прокаленного образца адсорбента после 10 суток нахождения на воздухе практически одинаков. Свободные оксиды магния и кальция переходят в

гидроксидную форму, причем последний за счет взаимодействия с молекулами CO_2 воздуха может образовывать карбонат кальция. Данный факт в дальнейшем может негативно сказаться на ухудшении прочностных характеристик адсорбента.

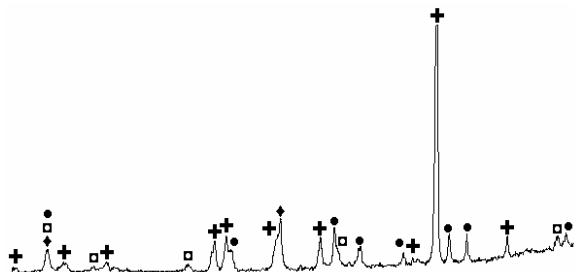


Рис. 3.7. Рентгенограмма прокаленного адсорбента после 5 суток нахождения на воздухе:
+ - CaCO_3 ; **◈** - MgO ; **◻** - Mg(OH)_2 ; **●** - $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Гидроксидхлорид кальция, ранее присутствующий в прокаленной массе, с течением времени за счет взаимодействия с гидроксидом кальция снова образует тригидроксидхлорид кальция (рис. 3.8), который является устойчивым на воздухе (рис. 3.6) [166].

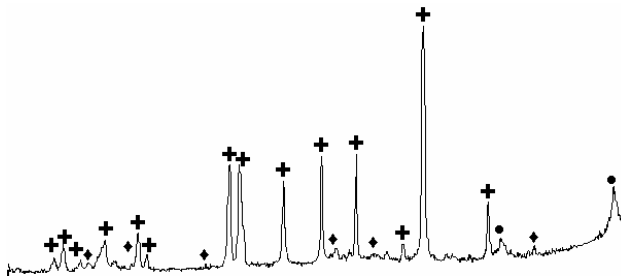
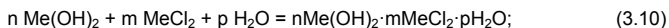


Рис. 3.8. Рентгенограмма прокаленного адсорбента после 10 суток нахождения на воздухе:
+ - CaCO_3 ; **◈** - Mg(OH)_2 ; **●** - $3\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

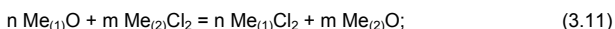
Таким образом, на основании полученных результатов, а также результатов термодинамического расчета, можно сделать вывод о том, что прочность адсорбент

приобретает за счет введения хлорид ионов, которые способствуют связыванию гидроксидов щелочноземельных металлов в более сложные и прочные соединения по реакции:

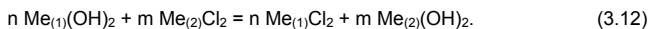


где Me – катион щелочноземельного металла (магния, кальция и т.д.);
n, m, p – стехиометрические коэффициенты.

Причем, для успешного протекания реакции (3.10) должно происходить взаимодействие хлорида и гидроксида с одноименными катионами или, в случае использования хлоридов и гидроксидов с разноименными катионами, наряду с реакцией (3.10) будет наблюдаться интенсивное протекание следующей обменной реакции:



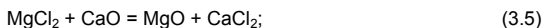
или в случае использования гидроксидов:



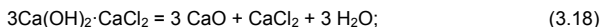
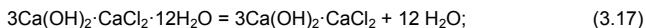
При этом, катион $\text{Me}_{(1)}^{2+}$ должен обладать более основными свойствами, чем катион $\text{Me}_{(2)}^{2+}$.

Химизм же процесса приготовления адсорбента с использованием оксидов кальция и магния, а также их хлоридов можно представить в виде следующих уравнений:

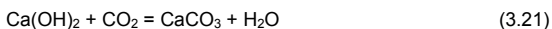
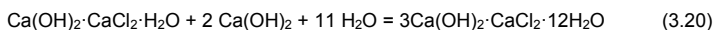
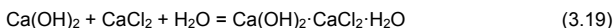
Приготовление:



Прокаливание:



Остывание и хранение:



Таким образом, результаты термодинамического расчета процессов протекающих в массе адсорбента действительно подтверждаются экспериментальными данными и показывают, что переход тригидроксидхлорида кальция в гидроксидхлорид кальция и обратно по реакциям (3.1, 3.17, 3.18, 3.19 и 3.20) является основной причиной сохранения прочностных характеристик адсорбента.

Физико-химические свойства адсорбента на основе оксида кальция

В более ранних работах [105] для приготовления адсорбента в качестве исходного сырья использовали доломит. Основное внимание уделялось повышению прочности и степени улавливания адсорбента за счет введения различных добавок, способствующих повышению его пористости. Однако, из-за использования исходного сырья с определенным соотношением оксидов кальция и магния, в работах [110, 136] отсутствуют какие-либо данные по влиянию различного их соотношения на степень улавливания, а также на физико-химические свойства адсорбента.

Адсорбент представляет собой сложную трехкомпонентную систему $\text{CaO}:\text{MgO}:\text{CaCl}_2$, физико-химические свойства которой определяются как каждым из компонентов по отдельности, так и их совместным присутствием при различных соотношениях. Изучение влияние каждого из компонентов на физико-химические

свойства адсорбента является одним из основных этапов исследований при выборе оптимального состава [188 - 189].

Для более детального изучения влияния содержания каждого из компонентов, а также их совместного присутствия в массе, на физико-химические свойства адсорбента, система $\text{CaO}:\text{MgO}:\text{CaCl}_2$ была разбита на две более простые системы: $\text{CaO}:\text{CaCl}_2$ и $\text{MgO}:\text{CaCl}_2$.

Для выяснения процессов происходящими с каждым из компонентов адсорбента при взаимодействии с воздухом были приготовлены образцы с различным содержанием в массе тригидроксида кальция, образующегося по реакции (3.1), и свободного гидроксида кальция [188], для которых были проведены замеры массы через определенные промежутки времени при нахождении на воздухе (рис. 3.9).

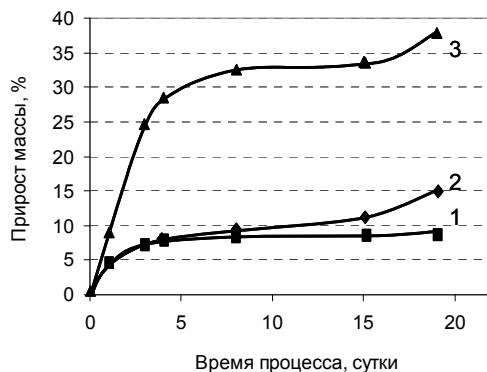


Рис. 3.9. Зависимость увеличения массы чистых компонентов от времени нахождения на воздухе:
1 - MgO; 2 – $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 3 – CaO.

Как видно из рис. 3.9, оксид магния обладает наиболее высокой устойчивостью на воздухе по сравнению с оксидом кальция, что свидетельствует о разной скорости реакции гидратации и различном времени её протекания. Поэтому, при приготовлении адсорбента, в зависимости от содержания оксида магния, необходимо различное время для его полного вызревания - приобретения максимальной прочности, когда скорость протекания всех химических процессов равна нулю, т.е. происходит завершение всех реакций гидратации и карбонизации. С другой стороны, различная скорость гидратации оксида магния и кальция может

приводить к возникновению внутреннего напряжения внутри гранулы адсорбента и, как следствие, к растрескиванию и к полному его разрушению. В данном случае негативное влияние оксида магния можно уменьшить либо за счет уменьшения удельной поверхности гранулы, либо за счет выбора такого оптимального соотношения CaO:MgO, при котором разрушения гранулы будут минимальны.

Кривую зависимости влагоустойчивости от времени для оксида кальция условно можно разбить на два участка: первый от 0 до 7 суток соответствует реакции гидратации оксида кальция (3.13) и повышению массы на 32 %; второй – от 7 суток характеризуется началом реакции образования карбоната кальция. Следует заметить, что образование гидроксида кальция при приготовлении и остывании прокаленного адсорбента происходит с очень высокой скоростью. В то время, как образование карбоната кальция происходит постепенно и при хранении адсорбента на воздухе приводит к растрескиванию и к полному разрушению гранулы. Поэтому, наличие в адсорбенте свободного гидроксида кальция с течением времени приводит к уменьшению его прочности. Для уменьшения этого негативного влияния возможно использование оксида магния, гидроксид которого на воздухе не переходит в карбонатную форму и при гидратации образует на поверхности адсорбента «защитную пленку», которая тормозит дальнейшую сорбцию молекул CO₂ и H₂O внутрь гранулы [187].

Учитывая тот факт, что 3Ca(OH)₂·CaCl₂·12H₂O играет важную роль в формировании прочностной структуры адсорбента, а также то, что его содержание в массе составляет 65 – 75 %, то изменение его физико-химические свойств будет оказывать существенное влияние на изменение физико-химических свойств самого адсорбента. Так согласно [166], тригидроксидхлорид кальция растворяется в воде, о чем и свидетельствует плавное увеличение массы образцов (15 % за 19 суток) (рис. 3.9).

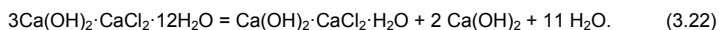
Таким образом, данный этап исследований показал, что устойчивость свежеприготовленного и прокаленного адсорбента на воздухе в первую очередь определяется протеканием гидратацией оксида кальция и магния, образованием карбоната кальция и растворением тригидроксидхлорида кальция (для свежеприготовленной массы) или гидроксидхлорида кальция (для прокаленной). Поэтому уменьшение скорости этих процессов является основной задачей по повышению устойчивости адсорбента на воздухе.

В работе [113] говорится о том, что оксид кальция обладает в шесть раз лучшей сорбционной способностью по отношению к платине, чем оксид магния, однако оксид кальция благодаря своей гигроскопичности [188] может оказывать

существенное влияние как на устойчивость, так и на степень усадки адсорбента при прокаливании.

Известно, что при приготовлении адсорбента наряду с реакцией образования тригидроксидхлорида кальция интенсивно протекает реакция перехода оксида кальция в гидроксид со значительным выделением тепла ($Q = 1160 \text{ кДж/кг}$) [187] (реакция 3.13). Протекание данной реакции оказывает негативное влияние на прочность адсорбента, т.к. образуется соединение, не обладающее прочностными характеристиками [190], но с другой стороны, при этом повышается устойчивость адсорбента, за счет мгновенного протекания реакции (3.13) и связывания оксида кальция в более устойчивое соединение.

Так при приготовлении массы образуется тригидроксидхлорид кальция (реакция 3.1), который при последующем нагревании разлагается на оксид и хлорид кальция (реакции 3.17 и 3.18). Далее после остывания происходит образование гидроксидхлорида кальция. Суммарную же реакцию перехода тригидроксидхлорида кальция в гидроксидхлорид можно представить в виде следующего уравнения:



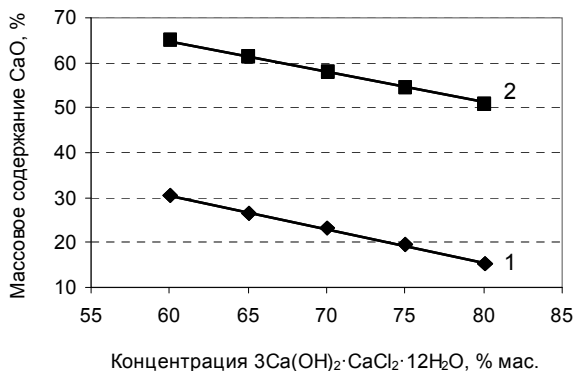
Как видно из реакции (3.22), на каждую молекулу хлорида кальция происходит высвобождение двух молекул гидроксида и, как следствие, в адсорбенте повышается содержание свободного гидроксида кальция с последующим ухудшением его физико-химических свойств. Чем выше концентрация тригидроксидхлорида кальция в приготовленном и прокаленном адсорбенте, тем меньше в нем содержание свободного оксида кальция (рис. 3.10) и тем выше прочность (рис. 3.11).

Следует заметить, что прочность прокаленных образцов измерялась непосредственно после их прокаливании и остывания до комнатной температуры, когда содержание гидроксида кальция в массе было минимальным, поэтому их прочность выше прочности непрокаленных образцов. А само повышение прочности прокаленных образцов объясняется уплотнением структуры адсорбента за счет его усадки при термообработке.

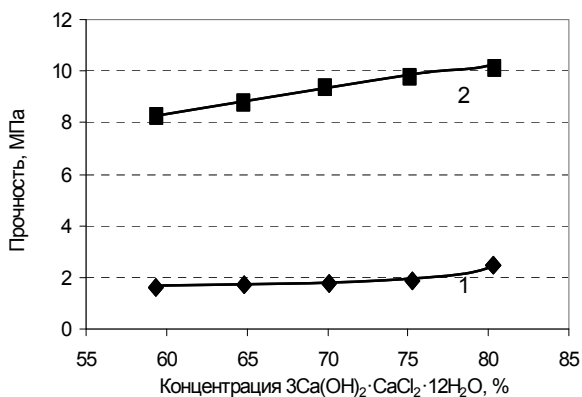
С другой стороны, повышение концентрации тригидроксидхлорида кальция в адсорбенте приводит к снижению другого не менее важного свойства – влагустойчивости (рис. 3.12).

Как видно из рис. 3.12, с повышением содержания $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ наблюдается повышение массы образцов с течением времени, причем характер зависимости для каждого состава различен, так если для концентрации 60 % через

14 дней соответствует массовый прирост в весе 32 %, то для 80 % - 55 %. А большой угол касательной к кривой соответствует процессу карбонизации гидроксида кальция (рис. 3.9) с одновременным растворением тригидроксида кальция.



**Рис. 3.10. Зависимость содержания свободного оксида кальция от концентрации тригидроксида кальция в системе $\text{CaO}:\text{CaCl}_2$:
1 – до термообработки; 2 – после термообработки**



**Рис. 3.11. Зависимость прочности адсорбента от концентрации тригидроксида кальция в системе $\text{CaO}:\text{CaCl}_2$:
1 – до термообработки; 2 – после термообработки**

Также представляет интерес исследование процесса изменения массы образцов до и после термообработки (рис. 3.13). После первых трех суток непрокаленная масса набирает больший вес по сравнению с прокаленной (кривая 1 и 2), что объясняется протеканием на поверхности адсорбента после термообработки реакции образования гидроксида кальция, который постепенно замедляет процесс гидратации, в то время как в непрокаленной - уже интенсивно идет процесс карбонизации.

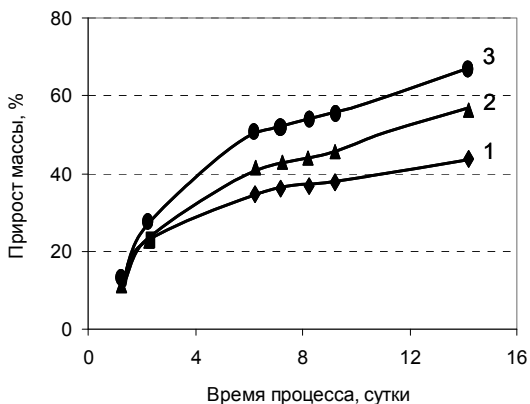


Рис. 3.12. Зависимость прироста массы образцов от времени и концентрации $3 \text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (%):
1 – 60; 2 – 70; 3 – 80

По истечении 7 суток наблюдается обратная зависимость, за счет интенсивного протекания реакции образования карбоната кальция теперь уже в прокаленных образцах. Разница в величине влагопоглощения прокаленных и непрокаленных образцах уменьшается с увеличением концентрации тригидроксида кальция (кривая 3 и 4) (рис. 3.13), что объясняется большим высвобождением оксида кальция после термообработки, и, как следствие, образованием большего количества карбоната кальция по окончании эксперимента.

При изучении влияния концентрации тригидроксида кальция на изменение устойчивости адсорбента до и после термообработки было установлено, что при повышении концентрации увеличение массы прокаленных и непрокаленных образцов при длительном нахождении на воздухе становится практически

одинаковым, что свидетельствует об одинаковой скорости влагопоглощения в прокаленных и непрокаленных образцах.

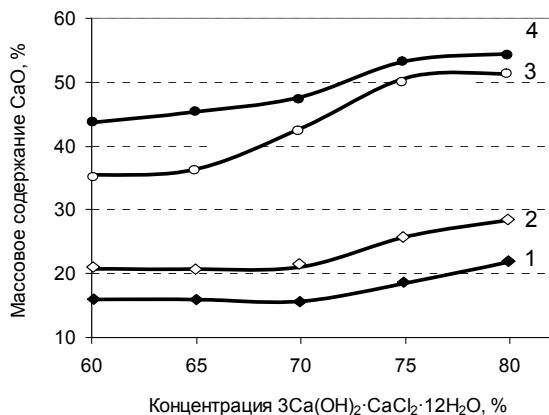


Рис. 3.13. Зависимость прироста массы образцов от степени их термообработки и от концентрации $3\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (%):

1 – после термообработки, через 2 суток; 2 – до термообработки, через 2 суток; 3 – до термообработки, через 7 суток; 4 – после термообработки, через 7 суток

Образцы, приготовленные из оксида и хлорида кальция при повышении температуры выше 1000 К спекаются и оседают, за счет чего происходит уменьшение внешней поверхности, что, в свою очередь приводит к уменьшению степени улавливания.

Таким образом, использование адсорбента на основе системы $\text{CaO}:\text{CaCl}_2$ нецелесообразно, т.к. она характеризуется высокой гигроскопичностью, незначительной прочностью свежеприготовленного адсорбента, большой степенью усадки и низкой термостойкостью. Чем выше концентрация тригидроксида хлорида кальция, тем быстрее протекает схватывание и твердение и тем выше конечная прочность и меньше влагуустойчивость. Кроме того, при повышении концентрации $3\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ выше 65 – 75 % в результате прокаливания адсорбента происходит плавление хлорида кальция с последующим его испарением с поверхности, что приводит к спеканию и оплавлению гранул за счет чего

уменьшается удельная поверхность и, как следствие, снижается степень улавливания.

Влияние оксида магния на физико-химические свойства адсорбента

Для устранения вышеперечисленных недостатков было изучено введение дополнительного компонента, который бы способствовал улучшению физико-химических свойств адсорбента. В качестве такого компонента был выбран оксид магния [189].

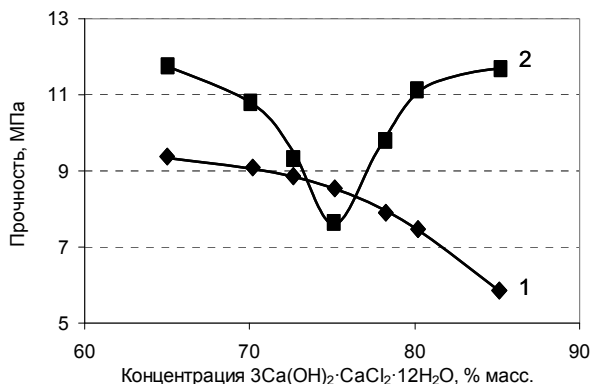
Для проведения исследований системы $MgO:CaCl_2$ были приготовлены образцы с различным содержанием оксида магния и тригидроксидхлорида кальция, причем для образования последнего использовалось стехиометрическое соотношение гидроксида и хлорида кальция по реакции (3.1).

При изучении системы $MgO:CaCl_2$ было установлено, что с повышением содержания оксида магния происходит повышение прочности массы (рис. 3.14) за счет кристаллизации гидроксида магния с течением времени в тригональной сингонии. При этом гидроксильные группы образуют плотную гексогональную упаковку, каждый пакет которой состоит из двух гидроксильных слоев, между которыми расположен слой ионов магния, занимающих все октаэдрические пустоты [191]. Поэтому, чем выше содержание оксида магния, тем более однородным образуется слой гидроксида магния и тем прочнее структура адсорбента [192]. Однако, с другой стороны, с дальнейшим увеличением содержания оксида магния за счет его гидратации на воздухе происходит растрескивание адсорбента за счет увеличения объема.

В результате экспериментальных исследований было установлено, что для прокаленных образцов при массовом содержании оксида магния 25 % и тригидроксидхлорида кальция 75 % прочность имеет минимальное значение. Данный факт объясняется тем, что после прокаливания, в результате протекания реакции (3.22), в массе адсорбента присутствует гидроксид кальция. Причем при вышеприведенных соотношениях $MgO:3Ca(OH)_2:CaCl_2 \cdot 12H_2O$, на 1 моль оксида магния приходится 1 моль гидроксида кальция, т.е. при этом соотношении неоднородность в единице объема гранулы будет максимальной и, как следствие, прочность адсорбента будет минимальной.

Другим положительным моментом использования оксида магния является возможность использования для приготовления адсорбента водного раствора хлорида кальция с высокой массовой концентрацией (> 40 %), в результате чего

можно достичь массовой концентрации тригидроксида кальция в адсорбенте до 85 %. Это позволяет уменьшить содержание свободного оксида кальция в просушенном адсорбенте, что может повысить его влагуустойчивость и прочность. Содержание оксида кальция в адсорбенте при его эксплуатации остается такое же, как и в адсорбентах изготовленных из доломита, а значит, и активность его не будет изменяться.



**Рис. 3.14. Зависимость прочности адсорбента от концентрации тригидроксида кальция в системе $\text{MgO}:\text{CaCl}_2$:
1 – до термообработки; 2 – после термообработки**

Таким образом, для приготовления адсорбента с высокими прочностными характеристиками, в котором в свободном виде присутствует только оксид магния, необходимо задаваться массовой концентрацией тригидроксида кальция больше 80 %, которая позволит достичь прочности выше 10 МПа. При использовании концентрации ниже 70 % повышается прочность, но в то же время снижается содержания свободного оксида кальция в адсорбенте, что приведет к снижению степени улавливания.

В работе установлено, что при использовании оксида магния для приготовления адсорбента, повышается его термостойкость и снижается степень усадки после термообработки (рис. 3.15). Так, при одинаковом содержании $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ степень усадки для системы $\text{MgO}:\text{CaCl}_2$ будет на 5 % меньше, чем для системы с оксидом кальция. Следует заметить, что при усадке гранулы

уменьшается её удельная поверхность, что может приводит к снижению степени улавливания.

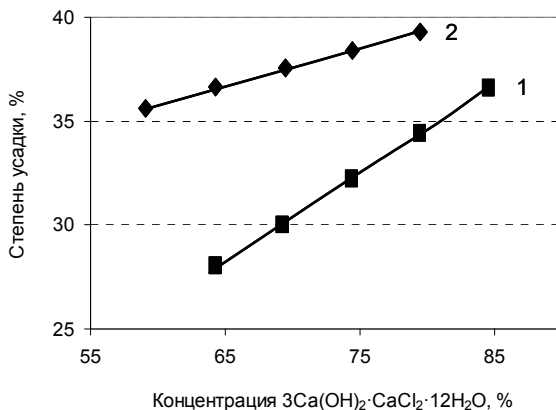


Рис. 3.15. Степень усадки образцов после термообработки:
1 - система $\text{CaO}:\text{CaCl}_2$; 2 – система $\text{MgO}:\text{CaCl}_2$

При исследовании системы $\text{MgO}:\text{CaCl}_2$ было установлено, что с повышением содержания $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в массе адсорбента снижается его влагустойчивость (рис. 3.16), что ещё раз подтверждает факт растворения тригидроксида кальция при контакте с воздухом. С другой стороны, при анализе систем $\text{MgO}:\text{CaCl}_2$ и $\text{CaO}:\text{CaCl}_2$, было установлено, что при массовом содержании $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ равном 80 % с использованием оксида магния масса образцов после выдержки на воздухе приготовленных на 20 % ниже, чем для образцов с оксидом кальция. Таким образом, введение оксида магния способствует повышению не только прочности адсорбента, но и повышению его влагустойчивости.

При изучении влагопоглощения образцов системы $\text{MgO}:\text{CaCl}_2$ до и после термообработки установлено, что для гранул с массовой концентрацией $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ выше 75 % увеличение массы прокаленных образцов ниже, чем для непрокаленных. В то же время при массовой концентрации $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ниже 75 % устойчивость прокаленных образцов уменьшается и становится ниже, чем для непрокаленных на 8 – 10 % (рис. 3.17).

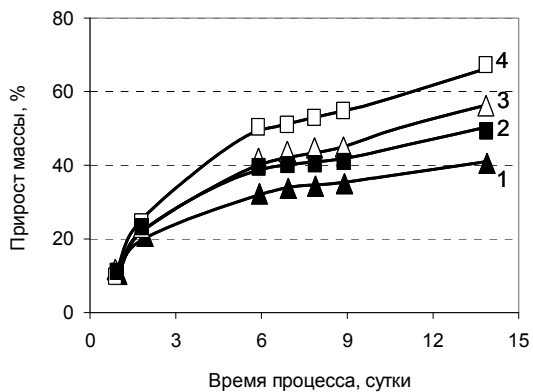


Рис. 3.16. Зависимость прироста массы от времени и концентрации тригидроксида кальция:
 1 – 70 % система MgO-CaCl₂; 2 – 80 % система MgO-CaCl₂;
 3 – 70 % система CaO-CaCl₂; 4 – 80 % система CaO-CaCl₂

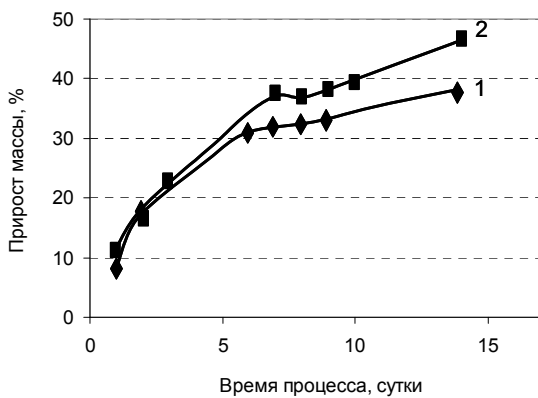


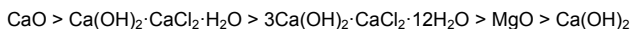
Рис. 3.17. Зависимость изменения влагоемкости от степени термообработки образцов при массовой концентрации 3Ca(OH)₂·CaCl₂·12H₂O 75 %:
 1 – до термообработки; 2 – после термообработки

Это объясняется тем, что при массовых концентрациях тригидроксидхлорида кальция ниже 75 % в массе после термообработки присутствует большое количество оксидов кальция и магния и гидроксидхлорида кальция. Наличие в прокаленном адсорбенте оксида кальция приводит при остывании на воздухе к интенсивному протеканию реакции с образованием гидроксида кальция, который за счет обменной реакции с гидроксидом магния, который также образуется на поверхности гранулы, приводит к «транспортировке» молекулы воды внутрь гранулы к молекулам оксида кальция. Это приводит к разрушению образца изнутри. При этом количество гидроксида кальция на поверхности гранулы не достаточно, чтобы образовывать защитный слой, и само влагопоглощение определяется скоростью растворения гидроксидхлорида кальция.

В непрокаленном образце отсутствует свободный оксид кальция, растворимость $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ меньше растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а количество оксида магния достаточно, чтобы при его гидратации образовывать защитный слой на поверхности гранулы.

При концентрации тригидроксидхлорида кальция выше 75 % после термообработки в образцах образуется большое количество свободного оксида кальция, как в самой грануле, так и на её поверхности. При контакте с воздухом оксид кальция переходит в гидроксид, тем самым, образуя на поверхности слой, который и тормозит процесс диффузии молекул воды во внутренний объем гранулы. За счет этого повышается устойчивость прокаленного адсорбента на воздухе по сравнению с адсорбентом просушенным при температуре 373 К.

Поэтому, как с точки зрения прочности, так и с учетом влагустойчивости наиболее оптимальным является состав: 20% MgO и 80% $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а основные компоненты адсорбента в зависимости от их реакционной способности вступать в химические реакции в технологических условиях, можно расположить в следующей последовательности:



В дополнение следует отметить, что одним из путей повышения влагустойчивости адсорбента изготовленного на основе системы MgO:CaCl₂ является использование не оксида магния, а его гидроксида, за счет чего в просушенном адсорбенте будет происходить только растворение тригидроксидхлорида кальция (рис. 3.9), при этом гидроксид магния будет тормозить этот процесс, и тем самым будет повышать устойчивость адсорбента на воздухе. Однако, с другой стороны, введение гидроксида магния в состав адсорбента будет

способствовать повышению степени усадки после термообработки, а, следовательно, и уменьшению удельной поверхности самого адсорбента.

Таким образом, адсорбент изготовленный на основе системы $MgO:CaCl_2$ отличается большой влагуостойчивостью, высокой прочностью. При использовании оксида магния, за счет повышения пластичности массы, упрощается стадия формования, снижается степень усадки при прокаливании. Установлен оптимальный состав для данной системы и доказана возможность использования такого состава для приготовления адсорбента. Введение в состав адсорбента оксида магния позволяет уменьшить содержание свободного гидроксида кальция за счет образования большого количества (до 85 % масс.) тригидроксидхлорида кальция.

Зависимость эксплуатационных свойств адсорбента от состава и условий приготовления

Как уже отмечалось, повышение содержания оксида кальция в адсорбенте повышает его активность по отношению к металлам платиновой группы теряемых в производстве азотной кислоты [192]. В то же время, большое содержание оксида кальция приводит к ухудшению физико-химических свойств адсорбента. Связать весь оксид кальция в тригидроксидхлорид кальция не представляется возможным, т.к. такой адсорбент обладает плохой термостойкостью и большой степенью усадки. Таким образом, необходимо использовать оксид магния, который устраняет все вышеперечисленные недостатки, и, в то же время, для повышения степени улавливания необходимо введение дополнительного количества свободного гидроксида кальция. Поэтому, необходимо было рассмотреть систему $CaO:MgO:CaCl_2$, в которой в свободном виде присутствуют оксид магния и гидроксид кальция, а также рассмотреть влияние изменения их соотношения на физико-химические свойства адсорбента.

Для определения изменения прочности адсорбента в зависимости от концентрации тригидроксидхлорида кальция и соотношения гидроксида кальция и оксида магния, были приготовлены образцы с массовой концентрацией $3Ca(OH)_2:CaCl_2 \cdot 12H_2O$ 65, 70 и 80 %, при разных массовых соотношениях $CaO:MgO$.

Как видно из рис. 3.18, на кривых для непрокаленных образцов (кривые 1 – 3) имеется минимум соответствующий массовой доле оксида кальция в смеси оксидов около 40%; причем, чем выше концентрация тригидроксидхлорида кальция, тем он более выражен.

Как уже отмечалось ранее, при данном соотношении оксида кальция и оксида магния в грануле возникает внутреннее напряжение за счет образования $Ca(OH)_2$,

$Mg(OH)_2$ и растворением $3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ с одинаковой скоростью. Поэтому для приготовления адсорбента с содержанием свободных соединений кальция и магния, необходимо избегать массового соотношения оксида кальция к оксиду магния равного 0,75; особенно при высоких концентрациях тригидроксида кальция (кривая 3).

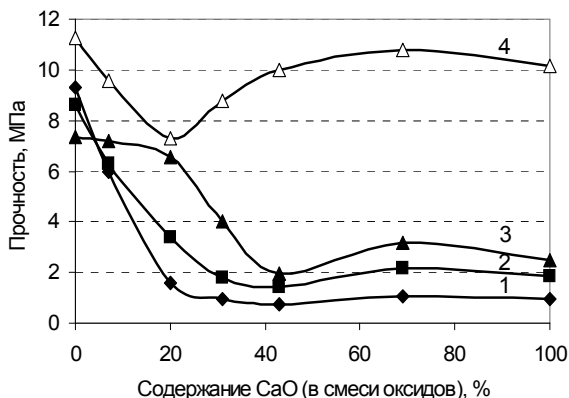


Рис. 3.18. Зависимость прочности адсорбента от соотношения CaO:MgO и концентрации $3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ (%):
1 – 65; 2 – 70; 3 – 80; 4 – 80, после термообработки

Также установлено, что характер изменения прочности в зависимости от концентрации $3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ для систем CaO:CaCl₂ и MgO:CaCl₂ различен. Так, например, если в системе CaO:CaCl₂ с увеличением концентрации тригидроксида кальция прочность образцов увеличивается, то в системе MgO:CaCl₂ наоборот, уменьшается. Если в первом случае гидроксид кальция в формировании прочностной структуры не принимает участие, а только ухудшает прочностные характеристики адсорбента; то во втором – оксид магния способствует повышению прочности за счет уплотнения структуры адсорбента и за счет замедления реакции гидратации от поверхности в середину объема гранулы.

При исследовании изменения прочности прокаленных образцов (рис. 3.18) наблюдается минимум при соотношении CaO:MgO = 0,25; что связано с высвобождением после прокаливания дополнительного количества свободного

оксида кальция (реакция 3.22) и изменением массового соотношения CaO:MgO. На основании этого можно сделать вывод о том, что для приготовления адсорбента с высокими прочностными характеристиками на основе системы CaO:MgO:CaCl₂ необходимо избегать массового соотношения CaO:MgO в интервале от 0,25 до 0,75 (18-45 % оксида кальция в смеси оксидов).

При исследовании образцов, в которых массовое содержание свободного CaO в смеси оксидов выше 45 %, наблюдается значительное увеличение прочности после прокаливания (кривая 4), что является следствием отсутствия гидроксида кальция и уплотнения структуры гранулы за счет увеличения степени усадки (рис. 3.19). Причем степень усадки повышается с увеличением концентрации тригидроксида кальция и содержанием гидроксида кальция, в то время как повышение массового содержания оксида магния в адсорбенте приводит к снижению степени усадки на 5 – 11 %, в зависимости от концентрации 3Ca(OH)₂·CaCl₂·12H₂O.

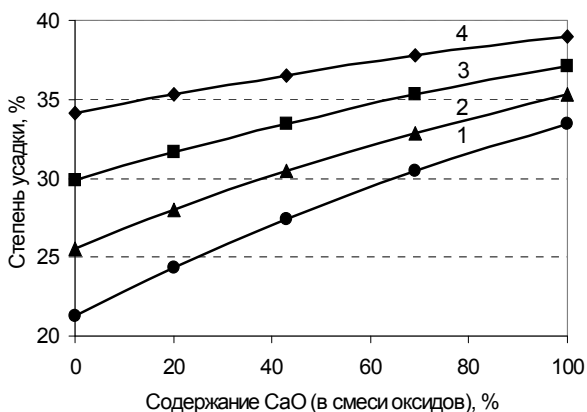


Рис. 3.19. Зависимость степени усадки от соотношения CaO:MgO и концентрации 3Ca(OH)₂·CaCl₂·12H₂O (%):
1 – 50; 2 – 60; 3 – 70; 4 – 80

Одной из причиной снижения прочности адсорбента в результате его длительной работы при высоких температурах в реакторе синтеза азотной кислоты является уменьшение содержание хлоридов. При проведении термодинамических

расчетов было доказано, что хлорид кальция проявляет инертность по отношению к другим компонентам адсорбента, а также не способен вступать в реакцию с рабочей газовой средой в условиях синтеза, т.е. уменьшение содержание ионов хлора в адсорбенте за счет их перехода в другие газообразные соединения, например HCl, маловероятно.

Хлорид кальция плавится при температуре 1045 К с частичным его испарением с поверхности адсорбента (рис. 3.3). Так, в работе было установлено, что в результате плавления хлорида кальция и растворения в нем оксида кальция, происходит значительное снижение содержание ионов хлора в адсорбенте за первые 6 часов его термообработки (рис. 3.20).

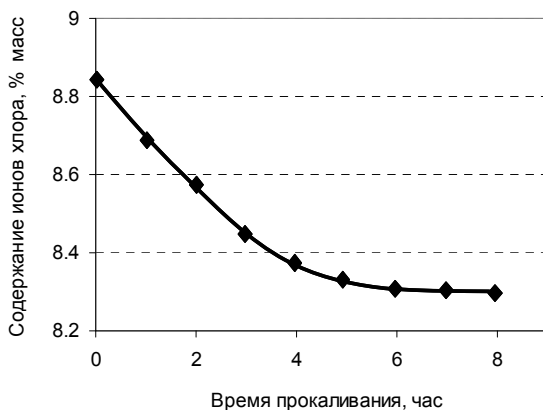
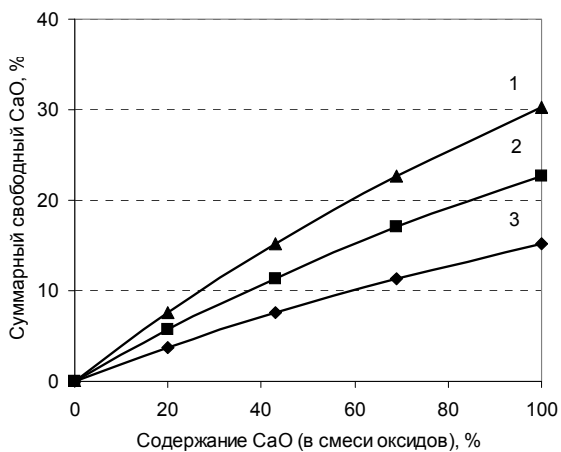


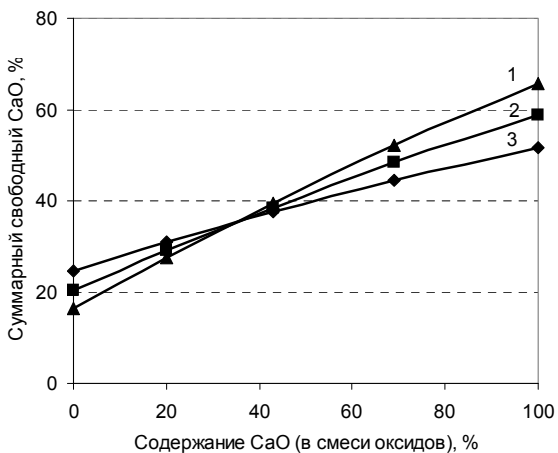
Рис. 3.20. Зависимость содержание ионов хлора в адсорбенте от времени прокаливания при температуре 1223 К

Одним из способов уменьшения этого негативного влияния является повышение концентрации водного раствора хлорида кальция, используемого для приготовления массы. При повышении массовой концентрации хлорида кальция с 40 до 50 % прочность адсорбента после 10 часов термообработки уменьшается менее, чем на 0,4 МПа, в то время как при более низких концентрациях, прочность может изменяться в пределах 1 МПа.

Как уже отмечалось выше, оксид кальция играет основную роль в улавливании металлов платиновой группы, а также влияет на физико-химические свойства адсорбента (прочность, степень усадки, влагоустойчивость).



а



б

Рис. 3.21. Зависимость содержания свободного оксида кальция от соотношения СаО:МgО в непрокаленном (а) и прокаленном (б) адсорбенте при различных массовых концентрациях $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (%):

1 – 65; 2 – 70; 3 – 80

Следовательно, изменение содержания свободного оксида кальция (гидроксида кальция) в адсорбенте при прокаливании будет приводить к изменению свойств самого адсорбента.

Как видно из рис. 3.21, для прокаленных образцов с увеличением содержания тригидроксида кальция и увеличением содержания CaO (выше 35 %), количество высвобождаемого оксида кальция в период эксплуатации адсорбента при температуре 1173 К будет снижаться, а, следовательно, степень улавливания будет уменьшаться. И, наоборот, при уменьшении содержания свободного оксида кальция (ниже 35 %) в свежеприготовленном адсорбенте с повышением концентрации $3\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ содержание оксида кальция будет увеличиваться.

При изучении влияния влагоустойчивости адсорбента на воздухе было установлено, что при массовом соотношении $\text{CaO}:\text{MgO} = 0,75$ влагопоглощение будет максимальным и достигать 70 % (рис. 3.22), что еще раз подтверждает правильность ранее высказанного механизма влагопоглощения при максимальной неоднородности (равном соотношении свободного гидроксида кальция, образующегося из оксида кальция, и оксида магния). Установлено, что наибольшей устойчивостью обладают образцы, не содержащие свободного оксида кальция.

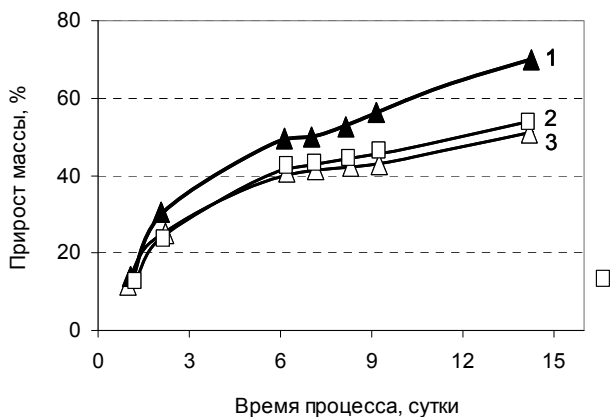


Рис. 3.22. Зависимость прироста массы от времени и соотношения $\text{CaO}:\text{MgO}$ при массовой концентрации $3\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ равной 80 %:
1 – 0,75; 2 – 0,25; 3 – 2,23.

В результате исследований совместного влияния компонентов системы $\text{CaO}:\text{MgO}:\text{CaCl}_2$ на влагопоглощение установлено, что при массовом соотношении свободного оксида кальция к оксиду магния в массе ниже 1:12 увеличение веса будет определяться скоростью растворения тригидроксида кальция и скоростью образования $\text{Mg}(\text{OH})_2$; при соотношении свободного оксида кальция к оксиду магния выше 1:1 устойчивость адсорбента будет зависеть от интенсивности протекания реакции образования гидроксида и карбоната кальция, а также от процесса растворения тригидроксида кальция; в интервале от 1:12 до 1:1 увеличение массы будет результатом совместного протекания обоих процессов с одинаковой скоростью (рис. 3.23).

Поэтому, при выборе состава с различным массовым содержанием тригидроксида кальция, для повышения влагоустойчивости адсорбента с массовым соотношением свободного оксида кальция к оксиду магния меньше 1:12 или больше 1:1 концентрацию $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ необходимо уменьшать и, наоборот, для адсорбента с массовым соотношением свободного гидроксида кальция к оксиду магния в интервале от 1:12 до 1:1 концентрацию $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ необходимо увеличивать.

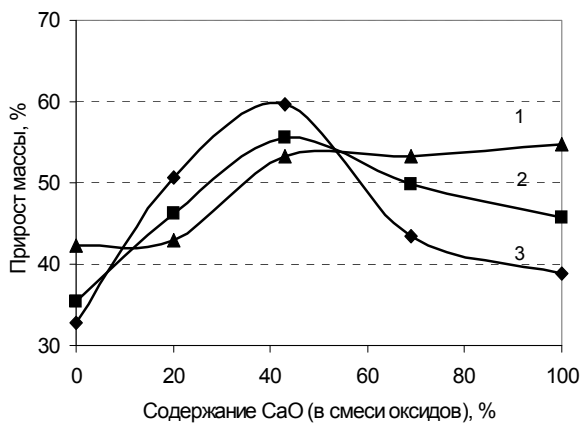


Рис. 3.23. Зависимость прироста массы адсорбента от соотношения $\text{CaO}:\text{MgO}$ и массовой концентрации $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ через 9 суток (%):
1- 65; 2 – 70; 3 - 80

При исследовании влагоустойчивости образцов системы CaO:MgO:CaCl₂ прокаленных при температуре 1173 К в течение трех часов установлено, что их увеличение массы по сравнению с непрокаленными образцами после 10 суток возрастает на 15 – 20 %, что еще раз подтверждает снижение устойчивости адсорбента после прокаливания вследствие увеличения содержания в нем свободного оксида кальция [193].

Повышение массы образцов с увеличением содержания свободного оксида кальция доказывает неспособность последнего образовывать защитный слой, аналогичный слою, образующегося при гидратации оксида магния; а само наличие гидроксида кальция приводит к разрыхлению и последующему разрушению поверхности гранулы за счет образования карбоната кальция. И тем самым способствует проникновению молекул воды внутрь адсорбента.

В работе [110] говорится о том, что удельная поверхность гранулы играет важную роль в активности адсорбента, так с уменьшением удельной поверхности увеличивается степень улавливания металлов платиновой группы в производстве азотной кислоты. С другой стороны, в работе установлено, что изменение удельной поверхности оказывает существенное влияние на устойчивость адсорбента на воздухе при его хранении или после эксплуатации в агрегате синтеза азотной кислоты.

Показано, что с увеличением удельной поверхности образца гранулы в 2 раза влагопоглощение адсорбента по окончании эксперимента возрастает на 28 %. Установлено, что, чем выше удельная поверхность гранулы, тем больше вероятность возникновения в грануле внутреннего напряжения вследствие различной скорости реакции гидратации оксида магния и скорости реакции образования карбоната кальция. Что, в свою очередь, приводит к растрескиванию образцов и увеличению внешней поверхности адсорбента, доступной для молекул воды и оксида углерода (IV). Поэтому адсорбент необходимо изготавливать в виде гранул с развитой внешней поверхностью, учитывая изменение удельной поверхности после термообработки, вызванное наличием усадки гранулы.

На основании проведенных исследований и полученных экспериментальных данных по влиянию химического состава адсорбента на его степень улавливания была предложена следующая математическая модель:

$$C_{пл} = \gamma \cdot S \cdot h \cdot \rho \cdot \left(1 + \frac{\Pi}{100}\right) \cdot \left(\frac{C_{CaO}}{m_{адс}}\right) \cdot \frac{m \cdot Mr_{MeO}}{n \cdot Mr_{CaO}} \quad (3.23)$$

где $C_{пл}$ – массовое содержание платиноидов, %;

S – поверхность адсорбента, мм^2 ;
 h – толщина новообразований платинов на поверхности адсорбента, мм ;
 Π – открытая пористость адсорбента, %;
 ρ – плотность адсорбента, г/мм^3 ;
 C_{CaO} – массовое содержание оксида кальция в адсорбенте, %;
 $m_{\text{адс}}$ – масса адсорбента, г;
 M_{MeO} – молекулярная масса PtO_2 , PdO или Rh_2O_3 , г/моль;
 M_{CaO} – молекулярная масса оксида кальция, г/моль;
 γ – коэффициент зависящий от термостойкости и удельной поверхности адсорбента;
 m, n – стехиометрические коэффициенты реакции образования химически связанного соединения кальция:

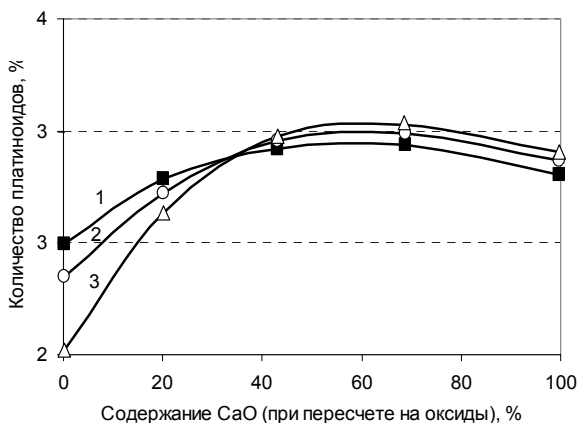


Рис. 3.25. Зависимость массового содержания уловленных платиноидов от химического состава адсорбента и концентрации тригидроксидхлорида кальция (%):
1- 60; 2 – 70; 3 – 80

Данная модель позволяет описывать процесс сорбции платиноидов на поверхности адсорбента с учетом его физико-химических свойств и условиями проведения технологического процесса. В результате были получены зависимости содержания платиноидов в массе от химического состава адсорбента (рис. 3.25), из которых видно, что с увеличением содержания оксида кальция в адсорбенте увеличивается массовое содержание платиноидов в массе.

Установлено, что незначительное снижение концентрации платиноидов при массовом содержании свободного гидроксида кальция выше 70 % связано со снижением термостойкости адсорбента.

Таким образом, на основании результатов исследования систем: $\text{CaO} - \text{CaCl}_2$; $\text{MgO} - \text{CaCl}_2$; $\text{CaO}:\text{MgO}:\text{CaCl}_2$ был установлен следующий оптимальный состав (%): 80 - тригидроксидхлорид кальция и 18 – 20 - оксид магния, массовое содержание свободного оксида кальция не более 2. Данный состав отвечает высокой прочности (выше 10 МПа после прокаливания) и повышенной устойчивости на воздухе после термообработки, что значительно выше показателей для адсорбентов изготовленных на основе доломита (МВУ-9-3) [110, 194 - 196].

РАЗДЕЛ 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С КОМПОНЕНТАМИ АДСОРБЕНТА

Взаимодействие платины с компонентами адсорбента

В результате термодинамического расчета было доказано, что все оксиды платины при высоких температурах разлагаются до элементарной платины, но в то же время в работе [197, 198] установлено, что в атмосфере кислорода возможно существование оксида платины (IV).

Внешний вид гранул адсорбента после 1000 часов пробега в контакном аппарате (рис. 4.1) четко указывает на отсутствие металлической платины на их поверхности, однако не дает четкого ответа на механизм связывания платины, палладия и родия в процессе эксплуатации адсорбента. При этом, обзор литературных источников показал, что, существует двойственность суждений о том, в виде какого соединения возможно присутствие платины в условиях неполного окисления аммиака.

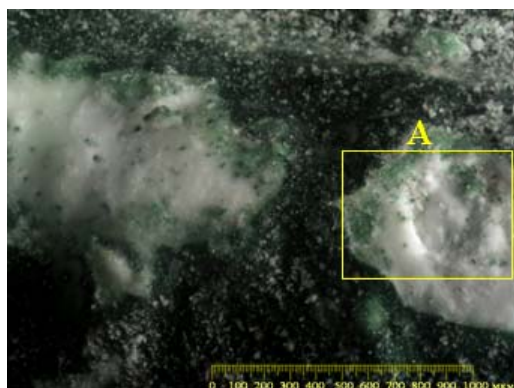
Согласно [122] платина сорбируется в виде сложных бинарных оксидов, например $4\text{CaO}\cdot\text{PtO}_2$. Другие авторы [113] считают, что на поверхности поглотительных масс платина сорбируется в виде соединений типа $x\text{CaO}\cdot y\text{Pt}$, а образование, например, кальций-платиновых кислородсодержащих соединений, происходит при охлаждении отработанной массы [199]:



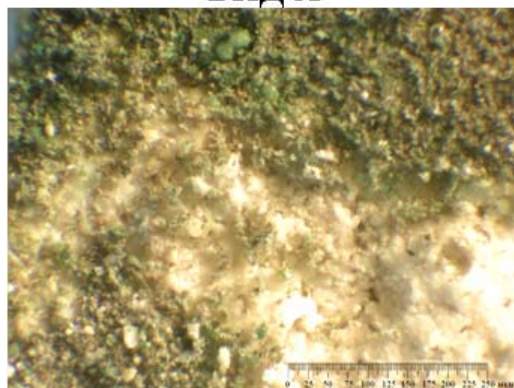
Поэтому для выяснения и изучения механизма хемосорбции металлов платиновой группы на поверхности адсорбента в работе были проведены рентгенофазовые и дериватографические исследования образцов платины, палладия и родия с адсорбентом и с оксидами кальция и магния.

Рентгенофазовые исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Дифференциальный термический анализ образцов проводился на дериватографе F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey фирмы MOM (Венгрия). Особенностью проведения термографического анализа являлось то, что в результате взаимодействия платиноидов с компонентами адсорбента протекают твердофазные процессы без изменения массы. Поэтому охарактеризовать их возможно только с использованием кривой dT_A , которая количественно

характеризует характер изменения теплового эффекта реакции при различных температурах.



ВИД А



**Рис. 4.1. Поверхность отработанного катализатора:
 $C_{NH_3} = 11.6\%$ об.; $T = 1163-1193$ K; $\tau = 3225$ часов; $n = 12$ сеток.**

Для определения температуры начала реакции образования платиноидов была предложена математическая модель, позволяющая разложить кривую dTA на кривые термических процессов:

$$dTA = K_0 + K_1 \cdot t + h_1 \cdot \exp\left[-\left(\frac{t - S_1}{d_1}\right)^2\right] + \dots + h_n \cdot \exp\left[-\left(\frac{t - S_n}{d_n}\right)^2\right] \quad (4.3)$$

где K_0, K_1 – коэффициенты влияющие на положение аппроксимирующей прямой n-го пика;

h_n – высота n-го пика;

d_n – коэффициент, соответствующий ширине пика;

S_n – коэффициент, показывающий положение экстремума пика;

t – текущее значение температуры;

n – количество пиков.

Первые два слагаемых уравнения (4.3) зависят от конструкции прибора и от особенностей эталона и образца. Для остальных слагаемых высота пика (h_n) пропорциональна тепловому эффекту реакции и скорости изменения массы образца, ширина (d_n) характеризует скорость процесса.

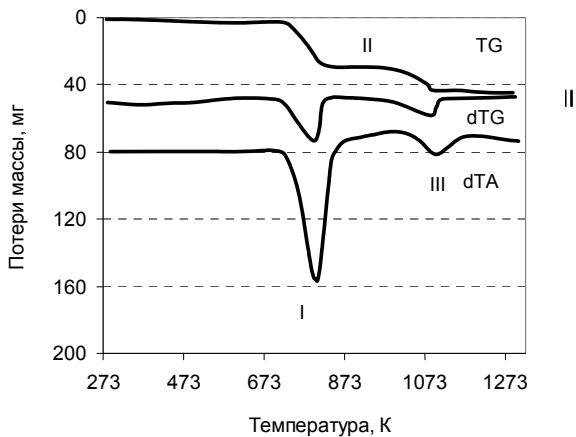


Рис. 4.2. Дериватограмма смеси CaO – Pt

В ходе исследований было установлено, что оксид кальция способен вступать во взаимодействие с платиной при температуре 753 К (пик II, рис. 4.2) с

образованием $4\text{CaO}\cdot\text{PtO}_2$, которое идентифицируется в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a=9,328$; $c=11,244$ А. Численное значение 753 К соответствует температуре существования оксида кальция, при которой вероятность его взаимодействия с парами воды незначительна. Поэтому реакция образования платината кальция возможно только при температуре выше 753 – 773 К, при которой происходит разложение гидроксида кальция (пик I, рис. 4.2), или выше 1023 К, соответствующих температуре разложения карбоната кальция (пик III, рис. 4.2). Отсутствие пиков на TG и dTG кривой, свидетельствует о низкой скорости окисления платины с незначительным увеличением массы.

Скорость образования платината кальция зависит от температуры и времени протекания процесса и при увеличении температуры процесса с 923 К до 1253 К интенсивность пиков платины уменьшается в два раза, что свидетельствует о повышении скорости протекания реакции между оксидом кальция и платиной (рис. 4.3 – 4.5).

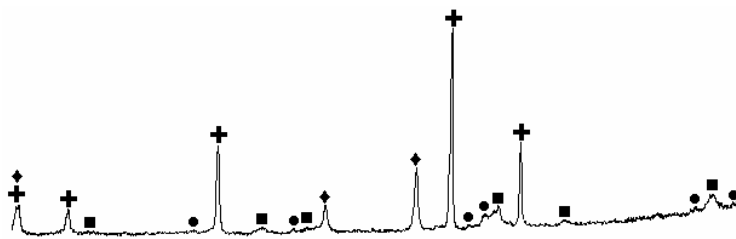


Рис. 4.3. Рентгенограмма смеси CaO – Pt прокаленной при температуре 923 К в течении 3 часов:
 + - CaO; ♦ - Pt; ■ - Ca(OH)₂; ● - CaPt₂O₄

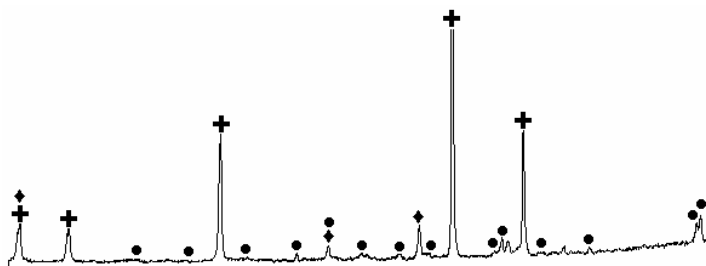


Рис. 4.4. Рентгенограмма смеси CaO – Pt прокаленной при температуре 1253 К в течении 3 часов:
 + - CaO; ♦ - Pt; ● - Ca₄PtO₆

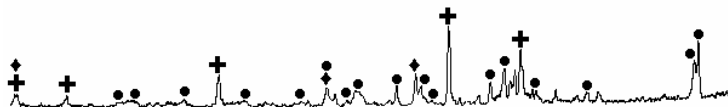


Рис. 4.5. Рентгенограмма смеси CaO – Pt прокаленной при температуре 1253 К в течении 6 часов:
 + - CaO; ♦ - Pt; ● – Ca₄PtO₆

В результате термодинамического расчета было получено, что оксид магния способен образовывать соединения с платиной, т.е. принимать участие в процессе сорбции. Однако, как было установлено в работе, при проведении рентгенофазового анализа смеси оксида магния и платины, прокаленной в течение 8 часов при температуре 1273 К, обнаружить соединение $2\text{MgO}\cdot\text{PtO}_2$ не удалось (рис. 4.6), что еще раз подтверждает утверждение о зависимости степени улавливания от массового содержания оксида кальция в массе адсорбента.

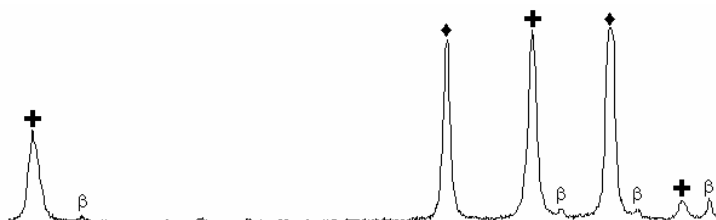


Рис. 4.6. Рентгенограмма смеси MgO – Pt прокаленной в течении 8 часов при температуре 1273 К:
 + - MgO; ♦ - Pt

Для доказательства эффективности использования разработанного сорбента для улавливания платины были проведены дериватографические и рентгенофазовые исследования смеси прокаленного адсорбента с платиной (рис. 4.7 - 4.9).

Образование $4\text{CaO}\cdot\text{PtO}_2$ (пик IV, рис.4.7) начинается одновременно с разложением гидроксидхлорида (пик I, рис.4.7) и гидроксида кальция (пик II, рис.4.7) при температуре 790 – 810 К. Пик III (рис.4.7) соответствует разложению CaO – CaCl₂, который может образовываться в адсорбенте после его прокаливания.

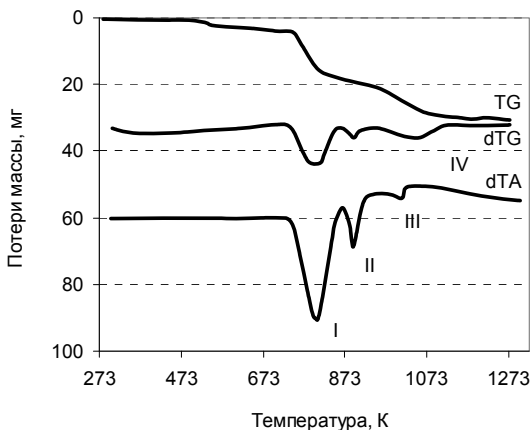


Рис. 4.7. Дериватограмма смеси адсорбент – Pt

Таким образом, адсорбент способен улавливать платину за счет химического связывания с участием оксида кальция и только при температурах, при которых исключено образование его гидроксида. Оценивая характер кривых образования платината кальция в смеси CaO – Pt (пик II, рис.4.2) и прокаленного адсорбента – Pt (пик IV, рис.4.7), можно заметить наличие в первом случае затухающего эффекта, что свидетельствует о полноте и раннем начале протекания реакции. Наличие в адсорбенте хлоридов способствует снижению активности адсорбента, за счет связывания оксида кальция в более термостойкие соединения (рис. 4.8, 4.9). Отсутствие характерных пиков на кривых TG и dTG, соответствующих повышению массы исследуемых смесей, наличие образования платината кальция в массе после прокаливания, а также плавный характер кривой выделения тепла в результате реакции образования $4\text{CaO}\cdot\text{PtO}_2$, свидетельствуют о следующем механизме взаимодействия платины с адсорбентом: механические частицы платины, попадая на поверхность адсорбента, окисляются и только после этого вступают во взаимодействие с оксидом кальция, о чем свидетельствует наличие экзотермического эффекта после 753 К и отсутствие в массе после её охлаждения соединения $4\text{CaO}\cdot\text{Pt}$ (рис. 4.8, 4.9).

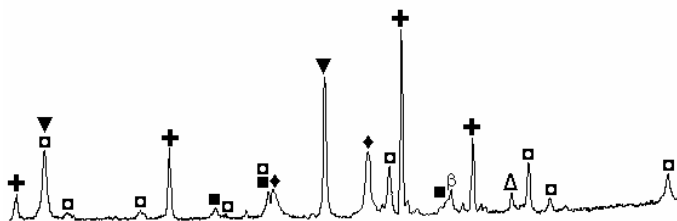


Рис. 4.8. Рентгенограмма смеси адсорбент – Pt до термообработки:
 + - CaO; ■ - Ca(OH)₂; □ - Ca(OH)₂·CaCl₂·H₂O; ◆ - Pt; ▼ - MgO; Δ - CaCO₃

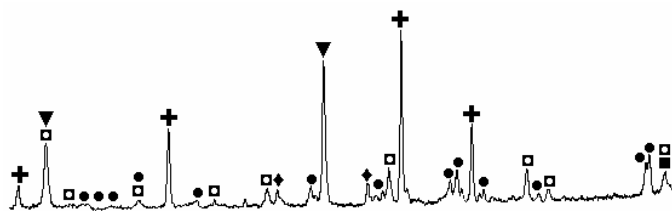


Рис. 4.9. Рентгенограмма смеси адсорбент – Pt прокаленной в течении 3 часов при температуре 1273 К:

+ - CaO; ■ - Ca(OH)₂; □ - Ca(OH)₂·CaCl₂·H₂O; ◆ - Pt; ● - Ca₄PtO₆; ▼ - MgO

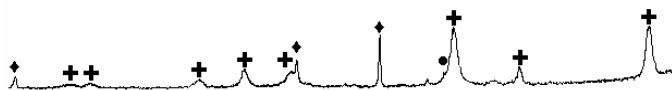
Взаимодействие палладия с компонентами адсорбента

Для проведения исследований с участием палладия были приготовлены смеси оксида палладия с оксидами кальция и магния. Оксид палладия был выбран с целью изучения механизма сорбции при одновременном протекании реакции разложения оксида благородного металла и реакции образования палладата кальция.

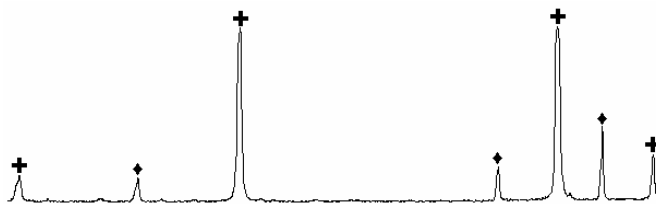
В результате рентгенофазового анализа были получены рентгенограммы смесей оксида палладия и оксидов щелочноземельных металлов. Установлено, что в результате взаимодействия оксида кальция и палладия образуется CaO·3PdO (рис. 4.10), в то время как образования палладата магния маловероятно (рис. 4.11).

Одной из отличительной особенностью химических свойств палладия (II) от свойств платины является устойчивость его оксида до температуры 1073 К, после чего протекает реакция его разложения с образованием элементарного палладия (пик III, рис. 4.12). Установлено, что физико-химические свойства оксида

благородного металла влияют на скорость протекания реакции образования $\text{CaO} \cdot 3\text{PdO}$. Получено, что в результате протекания реакции образования палладата кальция выделяется тепла на 25 % больше, чем при образовании платината кальция (пик IV рис. 4.12).



**Рис. 4.10. Рентгенограмма смеси $\text{CaO} - \text{PdO}$ прокаленной при температуре 1253 К в течении трех часов:
 + - CaO ; ♦ - PdO ; ● - CaPd_3O_4**



**Рис. 4.11. Рентгенограмма смеси $\text{MgO} - \text{Pd}$ прокаленной в течении 8 часов при температуре 1273 К:
 + - MgO ; ♦ - PdO**

С другой стороны, на основании результатов термодинамического анализа было установлено, что при протекании этих реакций выделяется тепло 52,51 кДж и 143 кДж, соответственно, т.е. количество выделившегося тепла в результате реакции образования $\text{CaO} \cdot 3\text{PdO}$ должно быть в 4 раза выше, а, следовательно, и скорость протекания этой реакции значительно больше скорости реакции образования $4 \text{CaO} \cdot \text{PtO}_2$. Образование платината кальция будет лимитироваться реакцией окисления платины на поверхности адсорбента, в то время как оксид палладия будет сразу вступать во взаимодействие с оксидом кальция при температурах его образования из гидроксида и карбоната кальция (пик I, II рис. 4.12), соответственно.

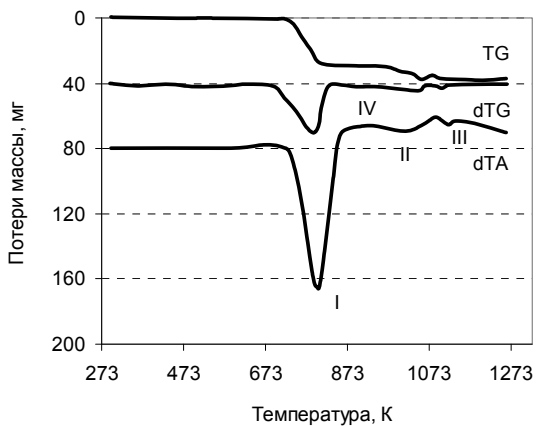


Рис. 4.12. Дериватограмма смеси CaO - PdO

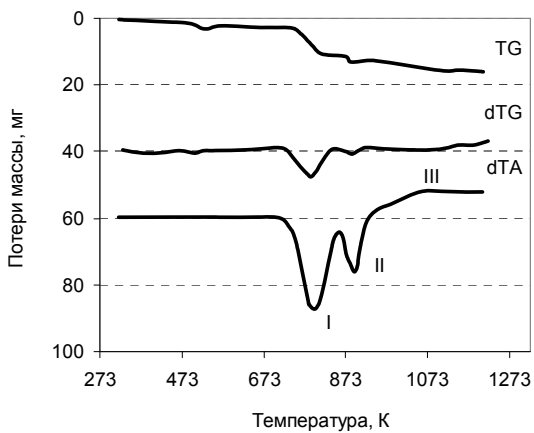


Рис. 4.13. Дериватограмма смеси адсорбент – PdO

В результате исследования реакции образования $\text{CaO} \cdot 3\text{PdO}$ при прокаливании смеси адсорбента с оксидом палладия было получено, что также как и платинат кальция, палладат кальция образуется при температурах образования оксида кальция (пик III, рис. 4.13) образующегося в результате реакции разложения гидроксидхлорида и гидроксида кальция (пик I и II, рис. 4.13). Оксид магния проявляет инертность по отношению к палладию, что подтверждает его основную роль в качестве добавки необходимой для улучшения физико-химических свойств адсорбента (рис. 4.14, 4.15).

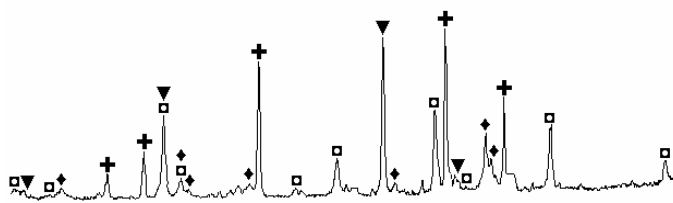


Рис. 4.14. Рентгенограмма смеси адсорбент – PdO до термообработки:
 + - CaO; □ - $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ◆ - PdO; ▼ - MgO

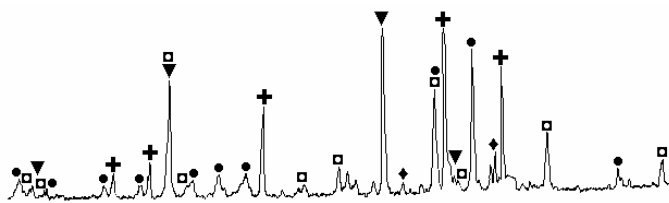


Рис. 4.15. Рентгенограмма смеси адсорбент – PdO после прокаливании в
 течении 3 часов при температуре 1273 К:
 + - CaO; □ - $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ◆ - PdO; ● - CaPd_3O_4 ; ▼ - MgO

Таким образом, активность адсорбента по отношению к палладию будет в 4 раза выше, чем при сорбции платины, что объясняется более высокой скоростью образования $\text{CaO} \cdot 3\text{PdO}$, а также химизмом образования платиноидов, так для образования $4\text{CaO} \cdot \text{PtO}_2$ необходимы четыре молекулы оксида кальция, в то время как для образования палладата достаточно одной. Поэтому и концентрация палладия в отработанной массе будет в 4 раза больше.

Взаимодействие родия с компонентами адсорбента

В результате термодинамических расчетов было установлено, что оксид родия (III) является самым устойчивым оксидом из всех рассмотренных в данной работе оксидов металлов платиновой группы [173], с температурой разложения выше исследуемого интервала температур (273 – 1273 К).

При изучении процессов взаимодействия компонентов адсорбента с платиной и палладием, было доказано, что существенное влияние на процесс сорбции оказывают реакции образования и разложения оксидов платины и палладия. Поэтому особый интерес представляло изучение взаимодействия оксидов щелочноземельных металлов с оксидом родия (III) в отсутствие возможных реакций с участием оксидов благородных металлов.

Данные рентгенофазового анализа подтвердили результаты термодинамического расчета и позволили установить, что в результате взаимодействия оксида кальция с родием образуется родат кальция $\text{CaO} \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$ (рис. 4.16), в то время как предположения о возможном образовании соединений магния с оксидом родия не подтвердились (рис. 4.17) [200].

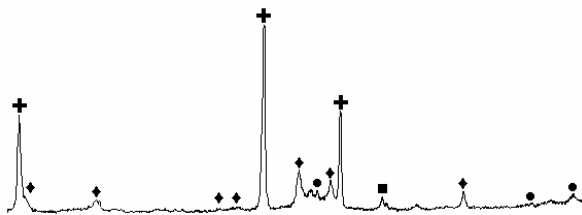


Рис. 4.16. Рентгенограмма смеси $\text{CaO} - \text{Rh}_2\text{O}_3$ после прокаливания в течении 3 часов при температуре 1273 К:
+ - CaO ; ♦ - Rh_2O_3 ; ● - CaRh_2O_4 ; ■ - CaCO_3

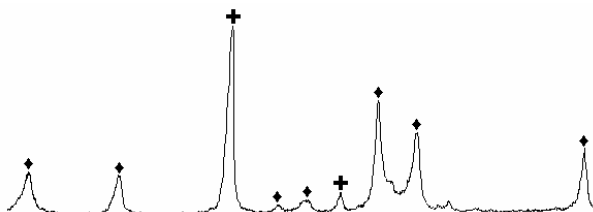


Рис. 4.17. Рентгенограмма смеси $\text{MgO} - \text{Rh}_2\text{O}_3$ после прокаливания в течении 8 часов при температуре 1273 К:
+ - MgO ; ♦ - Rh_2O_3

Возрастающий характер кривой dTA на дериватограмме (пик III, рис. 4.18) свидетельствует о постепенном увеличении скорости образования $\text{CaO} \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$ с выделением тепла в несколько раз превышающим тепловые эффекты реакций образования платината и палладата кальция, что служит доказательством негативного влияния на процесс сорбции параллельно протекающих реакций разложения и образования оксидов платины и палладия. Эндотермические эффекты на дериватограмме соответствуют разложению гидроксида и карбоната кальция (пик I и II рис. 4.18).

Результаты рентгенофазового и дериватографического анализа подтвердили эффективность разработанного состава адсорбента для улавливания оксида родия (III) (рис. 4.19 – 4.21). Установлено, что образование родата кальция возможно только после разложения сложных соединений кальция, как и для ранее изученных систем.

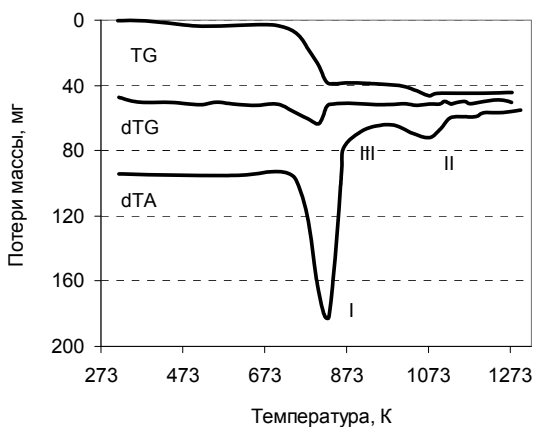


Рис. 4.18. Дериватограмма смеси $\text{CaO} - \text{Rh}$

Таким образом, установлена эффективность использования разработанного адсорбента для улавливания оксида родия теряемого в производстве азотной кислоты и установлено влияние термостойкости оксидов благородных металлов на полноту протекания реакции образования платиноида кальция.

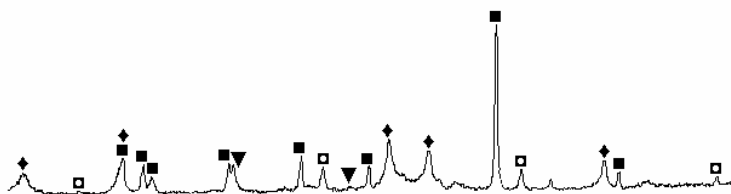


Рис. 4.19. Рентгенограмма смеси адсорбент – Rh_2O_3 до термообработки:
 ■ - CaCO_3 ; □ - $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ◆ - Rh_2O_3 ; ▼ – MgO

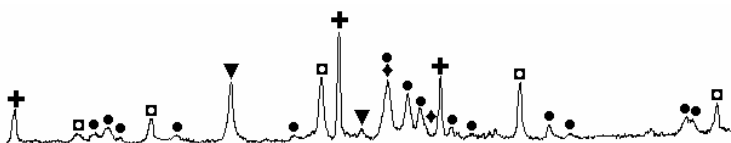


Рис. 4.20. Рентгенограмма смеси адсорбент – Rh_2O_3 после прокалывания
 в течении 3 часов при температуре 1273 K:
 ✚ - CaO ; □ - $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ◆ - Rh_2O_3 ; ● - CaRh_2O_4 ; ▼ – MgO

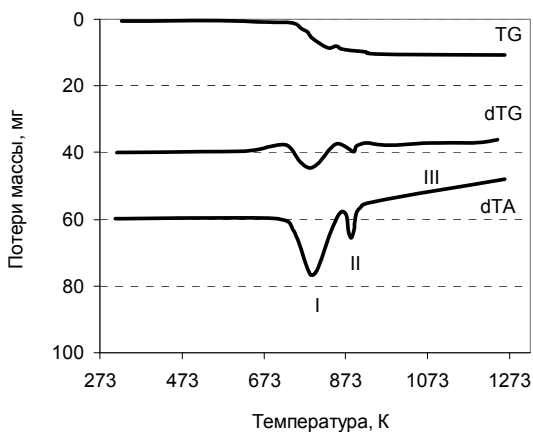


Рис. 4.21. Дериватограмма смеси адсорбент - Rh_2O_3

РАЗДЕЛ 5. ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ

Технологическая схема производства

Поскольку основными компонентами, входящими в состав адсорбента, являются соединения кальция и магния, то естественно, что в качестве основного сырья для производства адсорбента рассматривались природные вещества, которые содержат эти соединения и чистые химические вещества, необходимые для формирования структуры адсорбента. В зависимости от вида используемого сырья (природное или использование чистых компонентов) количество технологических операций и способ организации отдельных стадий технологического процесса будет различным, однако принципиальный подход не изменяется (рис. 5.1).

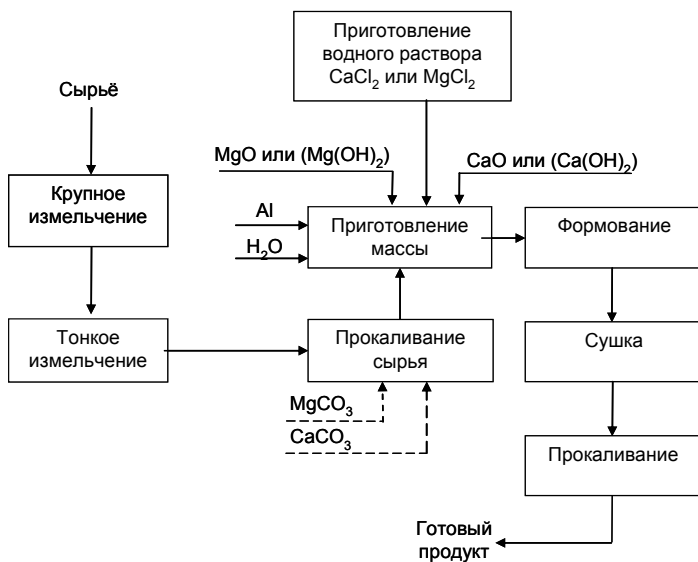


Рис. 5.1. Общая принципиальная технологическая схема производства адсорбента

Общая принципиальная технологическая схема приготовления адсорбента с использованием различного вида сырья состоит из следующих стадий: измельчение и прокаливание сырья, приготовление водного раствора хлорида кальция или магния, смешивание, формование гранул адсорбента, сушка и прокаливание готового продукта.

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. При этом, одним из 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 (табл. 5.1).

Таблица 5.1

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: (рис. 5.2, 5.3), и было установлено, что для приготовления адсорбента в качестве исходного сырья, с точки зрения химического состава, наиболее целесообразно использование доломита Орджоникидзевского месторождения.

При проведении химического количественного и качественного анализа обоих доломитов было установлено, что в доломите Донецкого месторождения содержание кальцита в 1,89 раз 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.

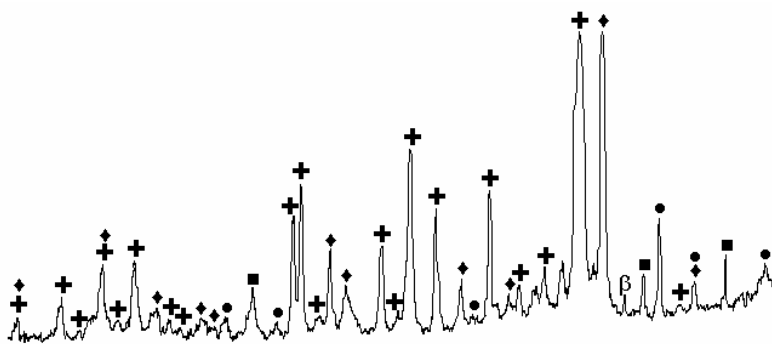


Рис. 5.2. Рентгенограмма доломита Донецкого месторождения:

⊕ - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; ♦ - CaCO_3 ; ■ - SiO_2 ; ● - CaSO_4

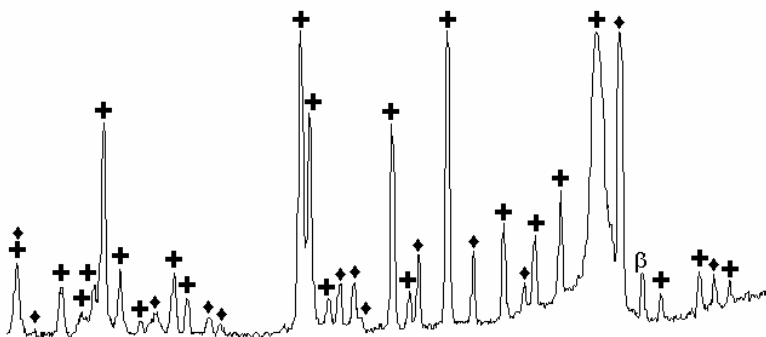


Рис. 5.3. Рентгенограмма доломита Орджоникидзевского месторождения:

⊕ - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; ♦ - CaCO_3

Повышение содержания оксида кремния в адсорбенте приводит к ухудшению его сорбционной способности и к снижению прочности (рис. 5.4). 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 или MgCl_2 , CaO и MgO) с образованием более сложных соединений приводит к повышению разрозненности массы в объеме гранулы и к

снижению прочности адсорбента. Таким образом, использование доломита Ордоникидзевского месторождения является более предпочтительным.

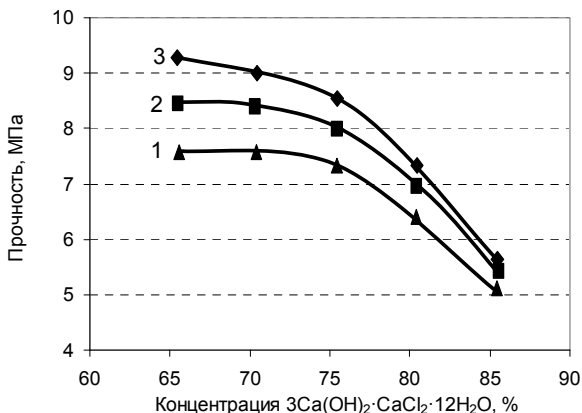


Рис. 5.4. Зависимость прочности адсорбента от массового содержания SiO_2 в доломите (%):
1 – без добавки; 2 – 3; 3 – 7

Адсорбент, в составе которого помимо тригидроксида кальция в свободном виде присутствует оксид магния и незначительное количество гидроксида кальция, является оптимальным, как с точки зрения степени улавливания, так и с учетом физико-химических характеристик адсорбента. Однако использование в качестве исходного сырья для приготовления адсорбента с таким составом исключительно доломита не представляется возможным, т.к. при таком соотношении оксидов кальция и магния в нем получение заданного состава затруднительно. Поэтому, для корректировки состава поглотительной массы необходимо дополнительное введение оксида магния.

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) (рис. 5.1), а, следовательно, увеличить статью капитальных затрат на разработку данной технологии.

Использование чистых компонентов позволит не только контролировать содержание в исходном сырье нежелательных примесей, но и значительно упростить технологическую схему производства адсорбента (рис. 5.5).

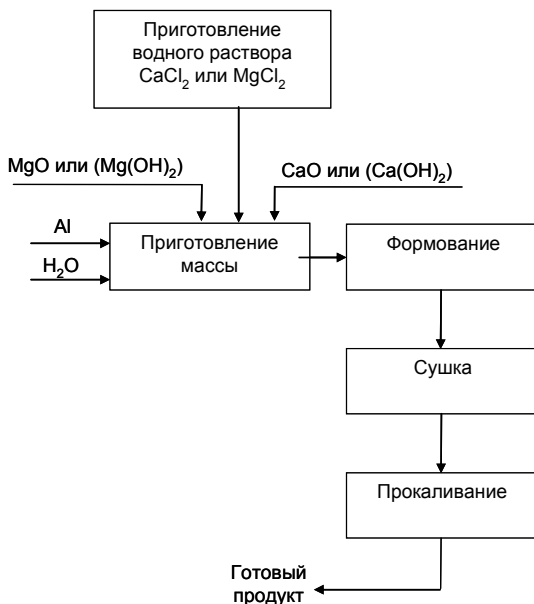


Рис. 5.5. Принципиальная технологическая схема производства адсорбента из чистых веществ

В качестве чистых веществ возможно использование как оксидов или гидроксидов кальция и магния, так и их карбонатов. Применения последних не нашло широкого применения, так как для их использования необходима дополнительная стадия прокаливания, что также влечет за собой дополнительные затраты на обслуживание печей и повышение капитальных затрат на внедрение данной технологии.

Поскольку образование тригидроксидхлорида кальция идет с участием гидроксида кальция, то для приготовления адсорбента возможно использование не только оксида кальция, но и его гидроксида без предварительного прокаливания.

Использование гидроксида кальция позволяет снизить температуру 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) [187], 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.

С другой стороны, использование гидроксида кальция позволит снизить энергетические затраты на измельчение и на прокаливание исходных компонентов, а также уменьшить себестоимость готового продукта. Даже 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 приведет 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 степени усадки, а также к образованию пустот и трещин в объеме гранулы, что негативно скажется на прочности самого адсорбента (рис. 5.6). Поэтому, при использовании чистых компонентов необходимо обеспечить хранение сырья в герметичных упаковках изготовленных из полимерных материалов (полиэтилена) или перед их использованием предусмотреть дополнительную стадию прокаливания.

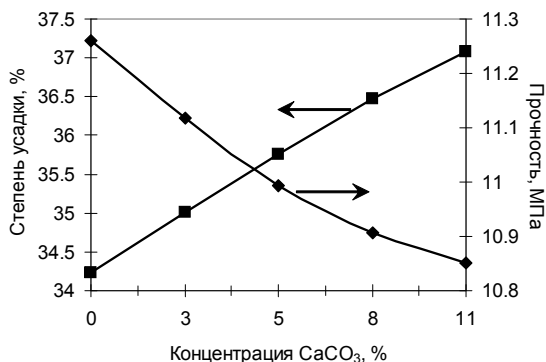


Рис. 5.6. Зависимость прочности и усадки адсорбента от массового содержания CaCO₃ в исходном сырье

Одним из путей повышения влагустойчивости свежего адсорбента на воздухе является использование вместо оксида магния его гидроксида, что, с одной стороны, позволит уменьшить время полного дозревания адсорбента после его формования, а с другой, снизить вероятность возникновения внутренних напряжений в объеме гранулы, приводящих к растрескиванию гранулы, за счет различной скорости растворения тригидроксидхлорида кальция и гидратации оксида магния. Другим преимуществом использования гидроксида магния является отсутствие протекания на воздухе реакции образования карбоната магния, что упрощает его хранение на складе.

Как уже отмечалось выше, для придания грануле адсорбента прочности необходимо введение связующей добавки, которая бы связывала другие компоненты адсорбента в более сложные соединения. В других технологиях [110, 136] для приготовления адсорбента использовали водный раствор хлорида кальция. Однако, как было доказано в результате термодинамического анализа, а затем подтверждено практически при изучении механизма образования прочностной структуры адсорбента, в качестве связующего компонента возможно использование хлорида магния. При этом изменяется только соотношении оксидов кальция и магния, что в последующем корректируется введением дополнительного количества оксида или гидроксида кальция.

Преимуществом использования хлорида магния является отсутствие выделения тепла при его растворении, в то время как растворение хлорида кальция является экзотермическим процессом и сопровождается выделением тепла ($Q = 90,9$ Дж/моль) [187]. Нагревание раствора, в свою очередь, приводит к усложнению технологического процесса и к увеличению времени приходящего на данную технологическую операцию.

В работе [110] было установлено, что при улавливании металлов платиновой группы работает только внешняя поверхность адсорбента. Поэтому для увеличения удельной поверхности адсорбента и создания пористой структуры с целью повышения степени улавливания в состав адсорбента дополнительно вводят добавки. В качестве такой добавки нашло широкое применение использование алюминиевой пудры, которая способствует созданию пор за счет её выгорания при последующей термообработке адсорбента.

Оптимальные параметры технологического процесса

При работе технологии на природном сырье (доломите) необходимо его предварительное измельчение. Помол производится в две стадии: вначале крупные куски с размером фракции > 4 см измельчаются на щековой дробилке до размера фракции $< 0,5$ см, после чего измельченные куски доломита по ленточному транспортеру поступают в приемный бункер, откуда происходит загрузка в шаровые мельницы на вибростенде (рис. 5.1).

Исследования зависимости прочности готового продукта от размера частиц исходного сырья показали, что минимальный размер фракции не должен превышать $0,1$ мм. Поэтому для оптимизации стадии измельчения были проведены исследования по влиянию времени работы шаровой мельницы на фракционный состав измельченного доломита (табл. 5.2). Как видно из табл. 5.2, при времени помола менее 1 часа сохраняется большое количество крупных частиц. При увеличении времени помола свыше $1,5$ часов наблюдается агломерация мелких частиц, за счет чего затрудняется рассев. Кроме того, чем крупнее фракция исходного сырья, тем больше времени необходимо на её измельчение (рис. 5.7). При этом, уменьшение размера частиц позволяет получить более прочную структуру гранул адсорбента и более высокую пластичность массы, что упрощает её формирование (рис. 5.7).

Таким образом, на основании полученных исследований установлено, что оптимальное время измельчения исходного сырья в шаровой мельнице составляет 60 мин., а оптимальный размер фракции – менее $0,25$ мм, что позволяет получать

адсорбент с механической прочностью 10 – 12 МПа и с минимальным количеством нежелательных примесей в готовом продукте.

Таблица 5.2

Зависимость фракционного состава доломита от времени помола

Размер фракций, мм	Время, мин.						
	10	20	30	60	90	120	150
	Количество % состава фракций						
0,5	3,36	1,57	1,21	-	-	1,621	2,74
0,25	19,69	13,76	3,48	1,14	1,99	2,144	3,47
0,1	35,95	49,48	63,43	3,95	12,21	15,76	19,44
0,045	23,75	23,01	21,18	77,28	67,1	57,23	38,57
<0,045	17,25	12,18	10,7	17,63	18,7	23,246	35,77

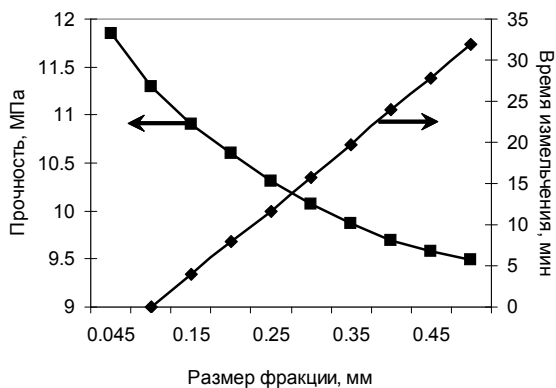


Рис. 5.7. Зависимость прочности непрокаленного адсорбента и времени измельчения от размера фракции сырьа

Одна из сложностей организации стадии прокаливания является выбор материала и вида контейнеров для загрузки сырьа в печь. В ходе работы был

разработан состав на основе огнеупорного цемента и силикатного клея для изготовления контейнеров для прокаливания сырья и готового продукта при температурах 1173 – 1223 К в течении длительного времени. Изготовленные контейнеры размером 130 x 180 x 300 мм выдерживали до 10 термоциклов, что, с учетом их низкой стоимости, простоты изготовления и последующей переработкой на шамот для будущих контейнеров, а также по сравнению с другими видами контейнеров, выгодно для данной технологии (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Сравнительная характеристика контейнеров

Показатель	Материал контейнера		
	фарфор	легированная сталь	огнеупорный цемент
Кол-во термоциклов	8	6	10
Массовое содержание примесей, %	-	3 – 4	-
Затраты на изготовление контейнера, USD	60	20	12

Как уже отмечалось выше, от стадии измельчения и прокаливания сырья можно отказаться, если в качестве сырья использовать чистые компоненты. Это, с одной стороны, увеличит статью затрат на закупку сырья, но, в то же время, позволит снизить количество нежелательных примесей в готовом продукте и значительно снизит затраты электроэнергии в данной технологии.

После измельчения и прокаливания (если используется доломит) сырье загружается в закрытую емкость, оборудованную мешалкой (рис. 5.1). Туда же подается хлорид кальция или магния в виде водного раствора или порошка и в зависимости от способа подачи, смешивание может быть «сухое» или «полумокрое». Так, если в качестве связующего компонента используется хлорид кальция, то происходит «полумокрое» смешивание, которое заключается в приготовлении водного раствора хлорида кальция с массовой концентрацией 33 % в отдельной емкости. Сама емкость представляет собой бак цилиндрической формы высотой 500 мм и внутренним диаметром 250 мм. Внутри емкости оборудуется мешалка, которая служит для перемешивания хлорида кальция с водой и увеличения скорости его растворения. После приготовления водного раствора хлорида кальция, его охлаждают до температуры 298 – 303 К и подают в емкость для приготовления массы. Если раствор хлорида кальция не охлаждать или хлорид кальция добавлять в емкость для приготовления массы в сухом виде, то при смешивании компонентов будет происходить перегрев массы, что приведет к

дополнительному расходу воды (так как увеличиться её расход за счет испарения) и к увеличению времени охлаждения сырой массы перед формованием.

С точки зрения оформления технологического процесса, выгоднее использование хлорида магния («сухое» смешивание), что, во-первых, за счет непосредственной подачи хлорида магния в емкость для приготовления массы позволит уменьшить количество оборудования и, во-вторых, снизить температуру разогрева массы при смешивании, а, следовательно, и время на её охлаждение.

После добавления в емкость для приготовления массы сухих компонентов адсорбента и 1 % алюминиевой пудры [194] (для создания пористой структуры) происходит их перемешивание до получения однородной массы, после чего в емкость подают воду или водный раствор хлорида кальция (в зависимости от вида используемого затворителя) и снова перемешивают до получения однородной массы с температурой 298 – 308 К. Следует заметить, что при подачи массы на формование с температурой выше 308 К, будет происходить её мгновенное схватывания при контакте с корпусом шнек-пресса и забивание самого шнек-пресса. Поэтому, с этой точки зрения, наиболее выгодно использование гидроксидов кальция и магния, а в качестве связующего агента – хлорида магния. Благодаря этому масса при приготовлении не разогревается и поэтому нет необходимости в её охлаждении.

Емкость для приготовления массы представляет собой цилиндрический корпус, изготовленный из легированной стали, с мешалкой и плотно закрывающей крышкой. В крышке предусмотрено отверстие для установки мешалки, а также патрубок для дополнительной подачи воды.

После смешивания пастообразная масса подается в шнек–пресс, где осуществляется её формование (рис. 5.1). Шнек–пресс представляет собой цилиндрический корпус 1, расположенный горизонтально и изготовленный из дюралюминия (рис. 5.8). С одной стороны шнек – пресса имеется насадка 2 с фильерой в форме восьмиконечной звезды. В самом корпусе имеется шнек 3, который служит для перемещения и продавливания массы через фильеру. Шнек приводится в движение при помощи электродвигателя через ременную передачу. В верхней части корпуса имеется приемное устройство 4, куда производят загрузку пастообразной массы и откуда масса при помощи штока подается на шнек 5. Производительность шнек – пресса определяется скоростью вращения шнека и усилием, создаваемым штоком. Гранулы адсорбента формуется в виде восьмиконечной звезды (рис. 5.9 а) на лист, изготовленный из оцинкованного железа или на полимерной основе.

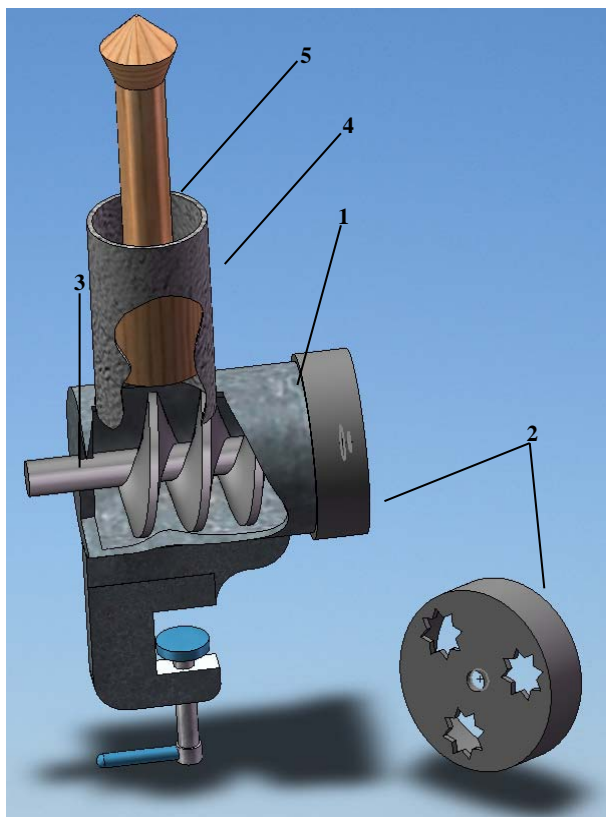
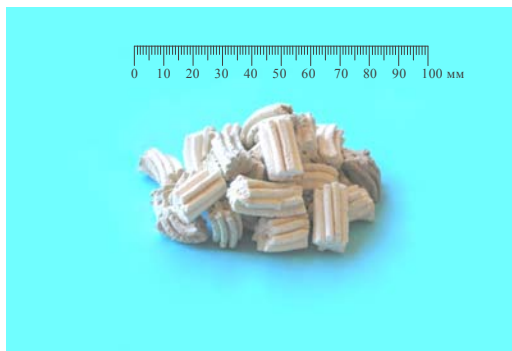


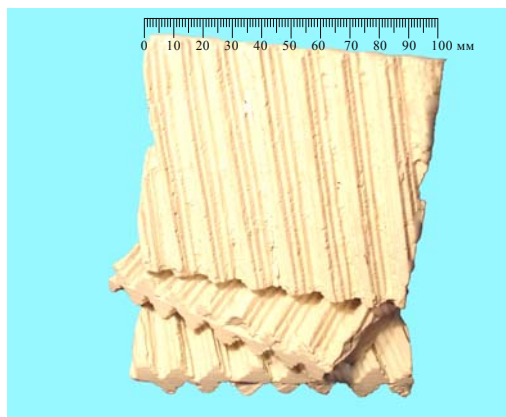
Рис. 5.8. Шнек – пресс для формования адсорбента:
1 – цилиндрический корпус; 2 – насадка; 3 – шнек;
4 – приемное устройство; 5 - шток

В работе также был разработан адсорбент регулярной структуры, изготовленный в форме плиток 100 x 100 мм с ребристыми гранями треугольного профиля (рис. 5.9 б). Причем грани выполнены таким образом, чтобы при наложении одной плитки на другую между ними образовывался угол в 45° . Формование таких плиток осуществляется при помощи пресс – форм под усилием. Преимущество использования плиток заключается в простоте загрузки в реактор: в виде пакета

плиток устанавливаемых параллельно газовому потоку и скрепленных при помощи стягивающего механизма или за счет укладывания в корзину.



а)



б)

Рис. 5.9. Внешний вид адсорбента:

а – гранула изготовленная в виде восьмиконечной звезды для нерегулярной загрузки; б – плитка адсорбента для регулярной загрузки

После формования масса поступает на сушку (рис. 5.1). Сушка состоит из двух стадий: естественная и принудительная сушка.

Естественная сушка осуществляется путем выдержки свежей массы на открытом воздухе при комнатной температуре в течение 3 часов. На этой стадии происходит испарение свободной влаги из массы, образование прочностной структуры адсорбента и дозревание адсорбента, т.е. полное завершение реакции образования кристаллогидрата тригидроксида кальция.

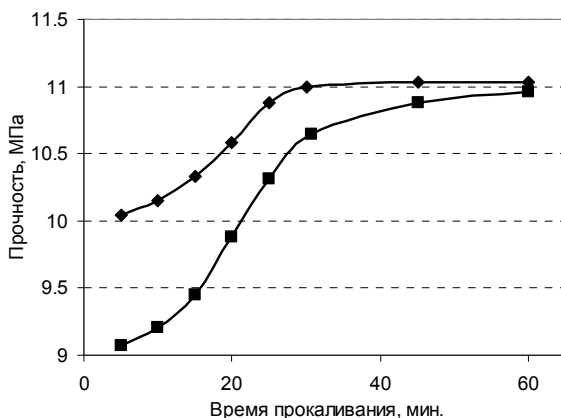
После естественной сушки адсорбент измельчается до гранул длиной 20 - 30 мм и загружается в контейнер, который затем помещается в сушильный шкаф. Сушка осуществляется в следующем режиме: сначала происходит нагрев до температуры 318 – 328 К и выдерживается в течении 30 минут, после чего температуру повышают до 373 – 383 К и поддерживают её в течении 1 часа. По истечению времени массу охлаждают и выгружают из сушильного шкафа. Скорость нагревания и охлаждения на стадии принудительной сушки поддерживают в пределах 60 К в час.

Если планируется хранить адсорбент в непрокаленном виде, то тогда можно исключить принудительную сушку и сразу после естественной сушки загружать адсорбент в герметичную тару для хранения.

После сушки просушенный адсорбент в контейнерах поступает на обжиг в муфельную печь (рис. 5.1). При прокаливании адсорбента, в печи выдерживают следующий температурный режим: 1) нагревают до температуры 393 К со скоростью 400 К в час и выдерживают 10 минут для того, чтобы обеспечить плавную дегидратацию кристаллогидрата тригидроксида кальция; 2) повышают температуру с той же скоростью до 715 – 730 К и выдерживают 30 минут для полной дегидратации гидроксида магния; 3) нагревают до 770 К и повышают температуру до 880 К со скоростью 2 К в минуту для полного разложения тригидроксида кальция на хлорид и оксид кальция; 4) повышают температуру со скоростью 400 К в час до 1073 К и выдерживают в течении 30 минут после чего охлаждают. Общее время прокаливания составляет 210 – 240 минут. Установлено, что чем меньше температура прокаливания, тем больше времени необходимо для достижения максимальной прочности адсорбента (рис. 5.10).

Чем меньше удельная поверхность адсорбента, тем меньше должна быть скорость повышения температуры и тем больше время его прокаливания. Так при резком повышении температуры обжига гранул с удельной поверхностью меньше $1 \text{ см}^3/\text{см}^2$ наблюдалось их растрескивание и деформация с последующим уменьшением прочности. Как было установлено в работе, основной причиной деформации гранул адсорбента и появления трещин на их поверхности при термообработке является резкое уменьшение объема гранулы вследствие их усадки. Установлено, что усадка происходит за счет протекания реакций разложения

сложных соединений на более простые. Так, при термообработке адсорбента значительное уменьшение его массы происходит в интервале температур от 770 до 880 К, при которых протекают реакции разложения $3 \text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ и гидроксида кальция и на которые приходится до 80 % от общей массы адсорбента.



**Рис. 5.10. Зависимость прочности адсорбента от времени прокаливания:
1 – 873 К; 2 – 1073 К**

В разработанных ранее технологиях производства адсорбента (МБУ-9-3) по другим рецептурам [110] прокаливание адсорбента осуществляли при температуре 1273 К в течении двух часов, что на 200 К больше, чем температура обжига данной технологии. Это было связано с тем, что в состав свежеприготовленного адсорбента входил свободный гидроксид кальция, который на воздухе легко переходил в карбонат, температура разложения которого и составляет 1273 К. Разработанный состав адсорбента, в котором массовое содержание свободного гидроксида кальция не превышает 2 %, позволяет снизить температуру и время обжига и тем самым снизить затраты электроэнергии и уменьшить себестоимость готового продукта. Незначительное образование карбоната кальция не оказывает существенного влияния на физико-химические свойства адсорбента (рис. 5.6). Длительность стадии прокаливания составляет 6 часов, в то время как по ранее предложенным технологиям – 8 часов. Достижение максимальной прочности происходит при температуре 873 К (рис. 5.11).

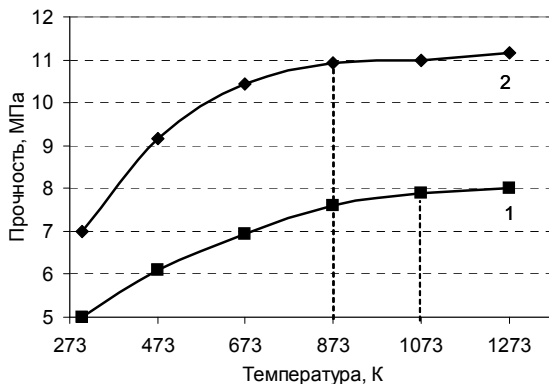


Рис. 5.11. Зависимость изменения прочности адсорбента от температуры прокаливания:
1 – MBU-9-3; 2 – AC-2M

Режим охлаждения адсорбента после его прокаливания также влияет на физико-химические свойства готового продукта. Особенностью стадии охлаждения является то, что при снижении температуры в адсорбенте образуется новое соединение – гидроксидхлорид кальция. Поэтому от полноты протекания реакции образования нового соединения и будет зависеть влагоемкость и прочность прокаленного адсорбента. Так, при резком охлаждении гранулы, извлечении её из муфельной печи с температурой 1073 К на воздух, происходит растрескивание поверхности, приводящее к полному разрушению самой гранулы. На основании этого в работе был разработан оптимальный режим охлаждения, отвечающий высокой прочности готового адсорбента минимальным затратам электроэнергии: 1) снижение температуры с 1073 К до 860 К со скоростью 400 К в час; 2) снижение температуры с 860 К до 740 К со скоростью 2 К в минуту; 3) снижение температуры с 740 до комнатной температуры со скоростью 400 К в час. Общее время охлаждения 160 минут.

После прокаливания охлажденный адсорбент упаковывается в двойные полиэтиленовые мешки либо в другую герметичную тару.

Адсорбент поставляется готовым к употреблению, что предполагает его определенную гигроскопичность. В связи с этим нежелательно его длительное хранение на открытом воздухе с высокой относительной влажностью. Заполнение контейнера необходимо производить непосредственно перед его установкой в агрегат, либо заполнять контейнер адсорбентом, не вынимая его из пакета (с последующим выгоранием органической составляющей). В процессе длительной (более суток) остановки аппарата желательно обернуть контейнер (без демонтажа) полиэтиленовой пленкой для уменьшения контакта адсорбента с влажным воздухом.

Испытания предложенной технологии с наработкой партии 2 т на ПФ «Геликон» (г. Харьков) и ПФ «СІТ» (г. Харьков) и испытанием ее в промышленных условиях на ПО «Азот» (г. Черкассы) и ЗАО «Северодонецкое объединение Азот» (г. Северодонецк) подтвердили результаты теоретических и экспериментальных исследований (табл. 5.6), а также позволили определить фактические эксплуатационные характеристики адсорбента в сравнении с ранее разработанной МВУ-9-3 (табл. 5.4.).

Таблица 5.4

Физико-химические характеристики адсорбентов

№ п/п	Показатели	Адсорбент	
		МВУ–9–3	АС–2М
1	Внешний диаметр, мм	13	13
2	Длина, мм	14 – 25	14 – 25
3	Механическая прочность, МПа		
	до термообработки	5	7
	после термообработки	8	11
4	Массовое содержание примесей, %	0,25 – 0,4	< 0,15
5	Массовое содержание платиноидов в массе, %	2,3	2,5
6	Степень усадки при прокаливании, %	30 – 33	32 - 34
7	Влагопоглощение за 7 суток, %		
	до термообработки	43 – 47	24 – 27
	после термообработки	57 – 60	38 – 40
8	Истираемость, %		
	до термообработки	4,8	3,9
	после термообработки	3,4	2,7

Атомно-адсорбционный анализ полученных опытных образцов подтвердил наличие платиноидных металлов, содержание которых через 720 ч пробега составляло до 2.6 % масс. в верхнем слое, который непосредственно встречается с

реакционным газом и 0.2% масс. в нижнем слое, который является последним по ходу реакционной смеси (таб. 5.5).

Таблица 5.5

Состав адсорбента после эксплуатации

Наименование элемента	% содержание		Наименование элемента	% содержание	
	в верхнем слое	в нижнем слое		в верхнем слое	в нижнем слое
O	50,55	50,17	O	50,55	50,17
Ca	34,06	34,29	Sc	0,0059	0,0062
Mg	9,43	9,74	Sr	0,0057	0,0053
Al	0,95	1,12	V	0,0049	0,0045
Si	0,81	0,79	Zn	0,0039	0,0043
Fe	0,61	0,53	Ba	0,0038	0,004
Ti	0,28	0,26	P	0,0029	0,0035
Cr	0,27	0,25	Zr	0,0019	0,003
Ni	0,098	0,096	Cu	0,0035	0,0024
S	0,063	0,089	Mo	0,0021	0,0019
Mn	0,078	0,08			
F	0,03	0,04	Pt	2,64	0,212
Cl	0,019	0,021	Pd	0,004	0,0004
C	0,03	0,02	Rh	0,0494	0,0039

При этом, как и следовало ожидать соотношение между платиновыми металлами в адсорбенте приблизительно соответствует соотношению их в катализаторе, что подтверждает сделанные ранее предположения о практически полном взаимодействии платиновых металлов с материалом адсорбента, что значительно повышает его экономические характеристики по сравнению с системами на основе сеток из золото-паладиевого сплава.

Экономические показатели технологии

Поскольку для производства адсорбента возможно использование различного вида и комбинаций сырья были произведены расчеты по определению оптимальной комбинации исходных компонентов с учетом физико-химических свойств готового адсорбента, затрат на закупку и предварительную подготовку (измельчение и прокаливание) исходного сырья (табл. 5.6).

В качестве основных компонентов сырья, содержащих кальций рассматривались оксид кальция, гидроксид кальция, карбонат кальция и доломит. Соединения магния во всех случаях рассматривались как чистые вещества в виде оксида, гидроксида или карбоната магния, взятых в необходимых пропорциях.

Таблица 5.6

Сравнительная характеристика затрат на закупку и подготовку сырья на 1 т готового продукта

Основные компоненты	Суммарные затраты, USD
CaO – CaCl ₂	508
CaO – MgCl ₂	523
Ca(OH) ₂ – CaCl ₂	476
Ca(OH) ₂ – MgCl ₂	480
CaCO ₃ – CaCl ₂	803
CaCO ₃ – MgCl ₂	916
Доломит – CaO – CaCl ₂	443
Доломит – CaO – MgCl ₂	460
Доломит – Ca(OH) ₂ – MgCl ₂	448
Доломит – CaCO ₃ – MgCl ₂	566

В случае замены природного сырья чистыми компонентами (гидроксид кальция и оксид магния с добавлением хлорида кальция или магния), стоимость исходных материалов возрастает на 20 – 30 USD по сравнению со схемой доломит - CaO - MgCl₂, однако использование в технологии природного сырья связано со значительным увеличением капиталовложений на закупку дополнительного оборудования, что делает эту технологию экономически менее выгодной. Однако при наличии такого оборудования этот вариант может быть более экономически выгодным.

Результаты основных экономических характеристик предлагаемой технологии приведены в табл. 5.7, в которой для сравнения приведены характеристики технологии получения адсорбента МВУ-9-3 и, из которой видно, что основным отличием предлагаемой технологии является снижение энергопотребления при производстве адсорбента и небольшое снижение затрат на оборудование.

Таблица 5.7

Сравнительная характеристика технологии производства МВУ-9-3 и АС-2М

Показатели	Технология производства	
	МВУ-9-3	АС-2М
Производительность, т/год	1	1
Затраты на закупку сырья, USD/т	300	476
Затраты на подготовку сырья, USD/т	148	-
Затраты на оборудование и проектирование, USD	58087	47308
Энергетические затраты, USD/т	168	120
Фонд зарплаты, USD/т	7001	7001
Себестоимость, USD/т	7617	7597

Таблица 5.8

Сравнительные характеристики технологий улавливания комплектом из 3-х палладиевых сеток и адсорбентом АС-2М

Наименование	Палладиевые сетки	Адсорбент
Вес исходной платины в катализаторе, г	19500	19500
Потери платины, г	7600	7600
Потери палладия, г	1500	-
Масса платиноулавливающих сеток, г	4000	-
Масса адсорбента, кг	-	150
Количество уловленной платины, г	3000	4500
Безвозвратные потери платины, г	4600	3100
Безвозвратные потери палладия, г	1500	-
Безвозвратные потери платины, USD	233675	157477
Безвозвратные потери паллади, USD	31347	-
Цена переработки платиноидов, USD	6050	4950
Цена улавливающей системы, USD	83593	15000
Цена платинового катализатора, USD	990580	990580
Прибыль от использования, USD	114999	208645

Как уже указывалось, основным отличием платиноулавливающего адсорбента АС-2М от используемых в настоящее время платиноулавливающих палладиевых сеток является отсутствие в их составе драгоценных металлов, простота переработки и использования.

Поэтому в качестве примера эффективности использования такой платиноулавливающей системы в табл. 5.8 приведены экономические показатели использования традиционных на данный момент платиноулавливающих палладиевых сеток (фактические данные) и предлагаемого адсорбента (расчет).

Легко заметить, что прибыль от использования адсорбента в 2,5 раза выше, чем при использовании палладиевых сеток, а первоначальные капитальные затраты в 20 раз меньше.

Причиной этого является принципиальное отличие адсорбента, заключающееся в улавливании всех платиновых металлов. В то время как использование улавливающих палладиевых сеток основано на замене в структуре металла платины на палладий, который безвозвратно теряется в соотношении 1 г палладия на 2 г платины.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. London prices // Mining J. – 1998. – P. 133.
2. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / Под ред. А.Я. Лобойко. – Харьков: Изд-во «Основа», 1993. – 216 с.
3. Караваев М.М., Клещев Н.Ф., Левшин Н.П. Опытные – промышленные испытания неплатиновых катализаторов окисления аммиака // Химическая промышленность. – 1991. - № 1. – С. 32-35.
4. Zhong Li-hong, Cao Wenzhu. Achievements in research of catalysts of synthesis of ammonia // J. Chem. Ind. And Eng. – 2003. - № 4. – P. 17-20.
5. Голосман Е.З. Итоги совместного совещания ОАО «НИАП» и АО «АЛВИГО» // Катализ в промышленности. – 2003. - № 6. – С. 59-60.
6. Пат. 170529 Дания, МКИ6 С 01 В 21/26, В 01 J 23/74. The catalyst for oxidation of ammonia: Пат. 170529 Дания, МКИ6 С 01 В 21/26, В 01 J 23/74 / Nielsen P.E.H., Johansen K. - № 0383/92; Заявлено 23.03.1992; Оpubл. 16.10.1995.
7. Новые технологии в азотной промышленности: Сборник трудов Общероссийской научно-технической конференции. – Ставрополь: Изд-во СевКавГТУ, 2003. – 86 с.
8. Endo Kazuki, Katayama Yasushi, Miura Tanashi. Pt – Ir and Pt – Cu binary alloys as the electrocatalyst for ammonia oxidation // Electrochim. Acta. – 2004. - № 9 – 10. – P. 1635-1638.
9. Yuantano N., Zheugfer V. Унос платины с катализаторного шлама. Сетки (катализатора) в производстве азотной кислоты. Важная роль палладиевого компонента в «захвате» металла в ходе окисления аммиака // Platinum Metals Rev. – 1999. - № 2. – P. 62-69.
10. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины.- М.: Мир, 1978. – 385 с.
11. Атрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. Технология азотной кислоты. – К.: Вища школа, 1985. – 435 с.
12. Rubel M., Pronicka M. Oxidgen interection with Pt – Pd – Rh catalytic alloys // Journal of materials science. – 1986. – № 21. – P. 45-56.
13. Караваев М.М. Неплатиновые катализаторы окисления аммиака // Обзорная информация НИИТЭХИМ. - М., 1975. - 40 с.
14. Брягина С.И., Прохорович В.А. Оценка отравления и регенерации платиноидного катализатора окисления аммиака методом РФЭС // Химия и хим. технология. – 1995. – С. 27-30.

15. Способ регенерации платиноидного катализатора: А.с. 1640857 СССР, МКИ6 В 01 J 23/96 / А.П. Домарев, Н.Ф. Клещев, Т.Д. Костыркина, Н.П. Перепадья, А.А. Рябчиков. - № 4471810/04; Заявлено 06.06.1988; Оpubл. 27.09.1995.
16. Пат. 2151736 Россия, МПК7 С 01 В 21/40, 21/30. Способ получения азотной кислоты: Пат. 2151736 Россия, МПК7 С 01 В 21/40, 21/30 / Караваев М.М., Иванов Ю.А. - № 98118836/12; Заявлено 15.10.1998; Оpubл. 27.06.2000.
17. Пат. 98104608/12 Россия, МПК7 С 01 В 21/40. Способ производства азотной кислоты: Пат. 98104608/12 Россия, МПК7 С 01 В 21/40 / Рябченко П.В., Зарубин В.М., Губа Н.Б. - № 98104608/12; Заявлено 24.02.2000; Оpubл. 10.01.2000.
18. Пат. 98104629/12 Россия, МПК7 С 01 В 21/26. Способ окисления аммиака: Пат. 98104629/12 Россия, МПК7 С 01 В 21/26 / Рябченко П.В., Зарубин В.М., Губа Н.Б. - № 98104629/12; Заявлено 24.02.1998; Оpubл. 10.01.2000.
19. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. - М.: Химия, 1970. - 494 с.
20. Анискова Л.В., Сичкова О.П. Последние достижения в производстве азотной кислоты за рубежом //Тезисы докладов VII Всесоюзного семинара. – 1991. – С. 152.
21. Пат. 5160722 США, МКИ5 С 01 В 21/26. The catalyst for oxidation of ammonia: Пат. 5160722 США, МКИ5 С 01 В 21/26 / Hochella W.A., Hefferen S.A.: Johnson Mattej, Inc. - № 716539; Заявлено 17.06.1991; Оpubл. 03.11.1992.
22. Справочник азотчика. – М.: Химия. – Т. 2. – 1987. – 462 с.
23. Каналина В.С., Туболкин А.Ф., Померанцев В.М., Кулак А.П. Контактный аппарат окисления аммиака под давлением 0,716 МПа диаметром 3000 мм // Сборник трудов Общероссийской научно – техн. конф. – 2003. – С. 9.
24. Пат. 42973 Украина, МПК7 С 01 В 21/40. Установка для производства азотной кислоты: Пат. 42973 Украина, МПК7 С 01 В 21/40 / Савенков А.С., Тугалуков О.В., Степанов В.А., Кулацкий М.С., Близинок О.М. - № 2000095542; Заявлено 27.09.2000; Оpubл. 15.11.2001.
25. Аппарат окисления аммиака: А.с. 1813557 СССР, МКИ5 В 01 J 8/02 / Г.В. Орел, А.Н. Гайворонский - № 4855713/26; Заявлено 31.05.1990; Оpubл. 07.05.1993.
26. Тимофеев Н.И., Гушин Г.М., Богданов В.И. Изменение структуры сеток – уловителей платиноидов при их эксплуатации // Сборник материалов второй международной конференции «Благородные и редкие металлы». – Донецк. – 1997. - № 3. – С. 30-31.

27. Савенков А.С., Иванов В.В., Шаповал Л.Г. Влияние реакционной среды на потери платиноидов в процессе окисления аммиака // *Благородные и редкие металлы: Сб. информ. матер. международной конференции «БРМ - 94»*. – Донецк. – 1994. – С. 37.
28. Бруштейн Е.А., Яценко А.В., Головня Е.В. Влияние технологических параметров на эффективность работы систем для улавливания платиноидов в агрегатах азотной кислоты УКЛ-7 // *Тезисы докладов V Междунар. научно – технич. конференции по катализу «Укркатализ-V»*. – К. – 2006. – С. 215.
29. Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. - М.: Химия, 1983. - 232 с.
30. Арустамян Э.С., Чернышев А.К. Способы улавливания платины в промышленности азотной кислоты. - М.: 1973. - 48 с.
31. Phillips W.L. Oxidation of the Platinum // *Trans. Of ASN*. – 1968. - Vol. 57. - P. 33.
32. Dixon J.K., Longfield J.E. Catalysis // *Reinhold*. – 1969. – Vol. 7. – P. 72 – 84.
33. Андерсен Дж. Структура металлических катализаторов. – М.: Мир, 1978. – 345 с.
34. Holzmann H. Platinum – Ruckgewinnung bei der NH₃ – Verfeinerung an Platin/Rodium Netzkatalysatoren // *Chem.Ing.Tech.* – 1970. - Vol. 40, № 24. - P. 1229.
35. Nowac E.I. Catalytic oxidation of ammoniak on Platinum // *Chem. Eng. Schi.* - 1968. Vol. 21. - P. 19.
36. Janiczek W. Proba teoretycznego obliczenia chemicznych strat platyny powstajacych przy Katalitycznym utleniania ammoniaku // *Przem. Chem.* – 1970. - Vol. 12. - P. 747.
37. Любченко В.Я. Исследования по интенсификации работы реактора окисления аммиака: Дис... канд. Техн. наук: 05.17.11. – Харьков, 1976. – 116 с.
38. Воскресенская Е.М. Взаимодействие платины с висмутсодержащими оксидами: Автореф.дис... канд. Техн. наук: 05.17.11. – М., 1983. – 26 с.
39. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. – М.: Химия, 1970. – 496 с.
40. Schroeder J., Zabrzski I., Larmakowicz I. Szustakowski M. Mechanizm stzal platyny w procesie utleniania ammoniaku // *Wiad Chem.* – 1975. - Vol. 29. - P. 673.
41. Коробчанская И.Е., Атрощенко В.И., Сахаров А.А. Исследование реакций окисления аммиака на платине масс-спектрометрическими методами //

- Тезисы докл. XI респ. конференции по физ. химии. – Вып. 1. – Киев. – 1974. С. 5-6.
42. Коробчанская И.Е., Сахаров А.А., Гринь Г.И. К вопросу о механизме потерь платинового катализатора в реакции окисления аммиака на платине // Вестник Харьковского политехнического института. - Харьков: Вища школа. – 1976. - Вып. 7, № 125. - С. 80-82.
 43. Караваев М.М. Неплатиновые катализаторы окисления аммиака // Обзорная информация НИИТЭХИМ. - М., 1976. - 70 с.
 44. Золотов А.Ф., Гулидов В.Н., Голубова Е.А. Окисды азота – эффективный окислитель платиновых металлов // Горн. ж. – 1995. – № 11. – С. 52-55.
 45. Sicora H., Kubiski J., Blasiak E., Powstanie PtO₂ zrodlem start platyny przy proctykcji kwasu azotowego // Przem. Chem. – 1969. - P. 257.
 46. Janiezek W. Попытка теоретического расчета химических потерь платины в процессе каталитического окисления аммиака // Przem. Chem. – 1970. - №12. - С. 747-749.
 47. Gabe R.W., Pignet T.R., Schmidt L.D.. Catalytic erosion of platinum during oxidation of ammonia // Journal of Catalysis. – 1974. - № 4. - P. 32.
 48. Barnard C.F.J., Weston W. The chemistry of the platinum metals // Platinum Metals Rev. – 1999. - № 4. – P. 158-165.
 49. Green M.L., Griffith W.P. Chemistry of platinum metals // Platinum Metals Rev. – 1998. - № 4. – P. 168-173.
 50. Reuckert M.D., Bonzel H.P. Characterization of oxidized platinum surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy // Surfaces sciences. -1984. – Vol. 145. – P. 102-118.
 51. Новак Е.И. Прогнозирование потерь платины при окислении аммиака // Chemical Eng. Science. – 1969. - № 24. - P. 423-426.
 52. Тарасенко В.К. Исследование процесса контактного окисления аммиака в производстве слабой азотной кислоты и разработка автоматической системы оптимального управления: Дис... канд. Техн. наук: 05.17.01. – Днепропетровск., 1975. - 185 с.
 53. Коробчанская И.Е. Исследование реакции окисления аммиака на платине масс – спектроскопическими методами: Дис... канд. Техн. наук: 05.17.11. – Харьков, 1974. – 146 с.
 54. More PGN delays // Mining J. – 1997. – P. 472.
 55. Platinum's age of Aguarins // Metal Bull. Mon. – 1998. – P. 50.
 56. Спрос на платиновые металлы не удовлетворяет // Metal (Osterr). – 1998. - №4. – P. 15.

57. Туликова Е.Н., Мальчиков Г.Д. Каталитические системы «металл платиновой группы – металл носитель» // Катализ в промышленности. – 2004. - № 4. – С.44-51.
58. Acres G.J.K. Platinum group metal catalysis at the end of this century // Materials Design. – 1987. – Vol. 8, № 5. – P. 56 – 74.
59. Rivanenkov V.V., Nasluzov V.A., Shor A.M., Neytan K.M. Adsorption of Pd atoms on α -Al₂O₃: Density functional study of cluster models embedded in an elastic polarizable environment // Rosch Notker Surface Sci. - 2003. – P. 173-183.
60. Пат. 2246986 Россия, МПК7 В 01 J 37/02, 37/06. Способ получения катализатора: Пат. 2246986 Россия, МПК7 В 01 J 37/02, 37/06 / Рубаков С.В., Малиновский А.С., Лукашевич О.Н., Листова Л.В. - № 2003109063/04; Заявлено 31.03.2003; Опубл. 27.02.2005.
61. Рябчун А.А., Савенков А.С., Близнюк О.Н., Ратушная Л.Н. Оксидные катализаторы окисления аммиака, сформованные под воздействием реакционной среды // Вестник НТУ „ХПИ”: Сборн. научн. трудов. Тематич. выпуск „Химия, химтехнология и экология”. - Харьков: НТУ «ХПИ». – 2001. - № 23. – С. 100-103.
62. Ванчурин В.И., Близнюк О.Н., Савенков А.С., Ратушная Л.Н. Разработка катализаторов для высокотемпературного окислительно – восстановительного катализа // Вестник НТУ „ХПИ”: Сборн. научн. трудов. Темат. выпуск „Химия, химтехнология и экология”. - Харьков: НТУ «ХПИ». – 2002. - № 2. – С. 113-116.
63. Escardon L.S., Ordonez S., Diez Fernando V., Sastre H. Ammonia oxidation over conventional combustion catalysts. // React. Kinet. and Catal. Lett. – 2002. - № 1. – P. 61-68.
64. Носитель для железооксидного катализатора окисления аммиака: А.с. № 1315013 СССР, МКИ В 01 I 23/74 / М.М. Караваев, А.Л. Засорин, Н.Ф. Клещев - № 3992815/23-04; Заявлено 24.10.1985; Опубл. 07.06.1987.
65. Катализатор для окисления аммиака в окись азота: А.с. № 1214194 СССР, МКИ В 01 I 23/76 / Н.И. Захарченко, В.А. Клименко, В.П. Ткаченко - № 3715236/23-04; Заявлено 10.02.1984; Опубл. 28.02.1986.
66. Голодец Т.Н. Гетерогенно - каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – Киев: Наукова думка, 1977. - 358 с.
67. Пат. 68047 Украина, МПК7 В 01 J 23/10, С 01 В 21/26. Катализатор окисления аммиака: Пат. 68047 Украина, МПК7 В 01 J 23/10, С 01 В 21/26 / Садиков В.А., Снегуренко О.И., Бруштейн Е.А., Телятников Т.В., Лунин В.В. - № 2003098271; Заявлено 05.09.2003; Опубл. 15.07.2004.

68. Пат. 65852 Украина, МПК7 В 01 J 37/02, С 07 В 33/00. Спосіб приготування каталізатора глибокого окислення аміаку: Пат. 65852 Украина, МПК7 В 01 J 37/02, С 07 В 33/00 / Ін-т фіз. хімії НАН - № 2003065833; Заявлено 24.06.2003; Опубл. 15.04.2004.
69. Способ приготовления катализатора для окисления оксида азота: А.с. № 1377138 СССР, МКИ В 01 J 23/22 / В.Л. Погребная, Ю.И. Овдиенко, С.В. Субботин, М.Г. Плешков - № 3997680/31-04; Заявлено 16.10.1985; Опубл. 29.02.1988.
70. Пат. 5336656 США, МКИ5 В 01 J 23/06, 23/74. The catalyst for reception of nitric acid at oxidation of ammonia: Пат. 5336656 США, МКИ5 В 01 J 23/06, 23/74 / Scientific Design Co. Inc. - № 120306; Заявлено 10.09.1993; Опубл. 09.08.1994.
71. Пат. 5690900 США, МПК6 С 01 В 21/26. The catalyst for oxidation of ammonia: Пат. 5690900 США, МПК6 С 01 В 21/26 / Smojver R. - № 729250; Заявлено 10.10.1996; Опубл. 25.11.1997.
72. Засорин А.П., Клещев Н.Ф., Атрощенко В.И. Исследование процесса окисления аммиака на двухступенчатом катализаторе под давлением // Химическая промышленность. – 1970. - № 7. - С. 33-34.
73. Пат. 97109973/25 Россия, МПК6 В 01 J 8/00, 23/56, С01 В 21/26. Устройство для улавливания платиноидов при каталитическом окислении аммиака: Пат. 97109973/25 Россия, МПК6 В 01 J 8/00, 23/56, С01 В 21/26 / ОАО «Екатеринбург, завод по обработке цвет. металлов». - № 97109973/25 - Заявлено 27.06.97; Опубл. 20.01.99, Бюл. №2.
74. Пат. 830674 Великобритания, МКИ С 22 В 11/02. Improvements in or relating to a process for recovering noble metals: Пат. 830674 Великобритания, МКИ С 22 В 11/02 / Chemie Linz Ag. - № 19570705 - Заявлено 03.01.69; Опубл. 16.03.70.
75. Захарченко Н.И. Окисление аммиака молекулярным кислородом на оксидном катализаторе // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. - № 4. – С. 67-71.
76. Близнюк О.Н., Савенков А.С., Противень И.Н., Огурцов А.Н. Формование оксидных катализаторов окисления аммиака // Тезисы докладов V Междунар. научно – технич. конференции по катализу «Укркатализ-V». – К. – 2006. – С. 126-129.
77. Катализаторы в азотной пром-сти / Под ред. В.И. Атрощенко. - Харьков: Вища школа, 1977. - 144 с.

78. Захарченко Н.И. Фазовый состав и свойства катализаторов системы Fe₂O₃ – Sc₂O₃ в реакции высокотемпературного окисления аммиака // Химия и хим. технология. – 2004. - № 7. – С. 129-136.
79. Захарченко Н.И. Дезактивация оксидного железа – галлиевого катализатора окисления аммиака // Журнал прикладной химии. – 2003. - № 9. – С. 1494-1499.
80. Fabrizioli P., Burgi T., Baiker A.J. Manganese oxide – silica aerogels: Synthesis and structural and catalytic properties in the selective oxidation of NH₃ // Catal. – 2002. - № 1. – Р. 88-100.
81. Вепшинг П., Хеннинг Д. Способ приготовления катализаторов для окисления аммиака до окислов азота // Катализаторы для окисления аммиака - М.: ГИАП, 1972. С. 98.
82. Захарченко Н.И. Неплатиновые катализаторы окисления аммиака // Тезисы докладов Российско-французского симпозиума «Супрамолекулярные системы в химии и биологии». - Казань. – 2003. – С. 392.
83. Пат. 2184699 Россия, МПК7 C01B21/26. Способ конверсии аммиака / Российский химико – технологический институт. - № 2001113818/12; Заявлено 24.05.2001; Опубл. 10.07.2002, Бюл. №2.
84. Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. – М.: Химия, 1983. – 232 с.
85. Телятникова Т.В. Исследование методов приготовления, свойств и использования сорбентов для улавливания платиноидов в производстве азотной кислоты: Дис... канд. Техн. наук: 05.17.11. – М. – 1979. – 213 с.
86. Тимофеев Н.И., Богданов В.И., Дмитриев В.А., Гуцин Г.М., Курумчина С.Х., Черемных В.П. Результаты эксплуатации новых каталитических систем для окисления аммиака // XVII Международное Черняевское совещание по химическому анализу и технологии платиновых металлов. Москва, тезисы докладов. - М.: Изд-во ГЕОХИРАН. – 2001. – 303 с.
87. Лобойко А.Я., Гринь Г.И. Физико-химические и петрографические исследования поглотительных масс для уменьшения потерь платиноидного катализатора // Вестник Харьковского политехнического института. - Харьков: Вища школа. – 1983. - № 200. - С. 27-30.
88. Szustakowski M., Kolaczowski A. O niektórych właściwościach termicznych i katalytycznych dwutlenku platyny // Chemia Stosowana. – 1973. – Vol. XVIII, № 2. – 127 p.
89. Сахаров А.А., Коробчанская И.Е., Казакова В.В. Исследование масс-спектрометрическими методами образование атомарного водорода на

- платиновом катализаторе в атмосфере метана // Вестник Харьковского политехнического института. - Харьков: Вища школа. – 1983. - № 200. - С. 54-56.
90. Ивахненко М.Т., Катковникова Л.А., Панасенко Н.М Исследование окисных катализаторов окисления аммиака // Вестник Харьковского политехнического института. - Харьков: Вища школа. – 1983. - № 200. – С. 12-15.
91. Атрощенко В.И., Лобойко А.Я., Седашева Е.Г. Улавливание платиноидного катализатора, теряемого при окислении аммиака // Химия и хим. Технология. – 1974. - Т. XVII, № 10. – С. .1587-1590.
92. Бруштейн Е.А, Ванчурын В.И., Гладкий И.В. Блочный катализатор окисления аммиака // Тезисы докладов VII Всесоюзного семинара. – 1991. – С. 102.
93. Исупова Л.А., Садыков В.А. Физико-химические основы приготовления массивных оксидных катализаторов глубокого окисления с использованием метода механохимической активации // Катализ в промышленности. – 2003. - № 5. – С. 3-12.
94. Головня Е.В., Бруштейн Е.А. Оптимизация двухступенчатой каталитической системы окисления аммиака с неплатиновым сотовым катализатором второй ступени. – 2004. - № 3. – С. 9-14.
95. Пат. 2234977 Россия, МПК7 В 01 J 23/78, С 01 В 21/26. Катализатор и способ конверсии аммиака: Пат. 2234977 Россия, МПК7 В 01 J 23/78, С 01 В 21/26 / Исупова Л.А., Кушковская Н.А., Марчук А.А., Кругляков В.Ю., Золотарский И.А., Садыков В.А. - № 2003130294/15; Заявлено 13.10.2003; Опубл. 27.08.2004.
96. Головня Е.В., Бруштейн Е.А., Яценко А.В., Ванчурын В.И. Новые каталитические системы для конверсии аммиака // Тезисы докладов V Междунар. научно – технич. конференции по катализу «Укркатализ-V». – К. – 2006. – С. 50-52.
97. Долгих Т.Н., Кутовая О.В., Дидаш И.Н. Синтез и исследование каталитических свойств сверхпроводящих оксидных систем // Тезисы докладов Международной конференции «Химия твердого тела». – 1990. – С.43.
98. Способ получения катализатора для второй ступени окисления аммиака: А.с. 1541833 СССР, МКИ6 В 01 J 37/08, 25/78 / Л.Д. Рудник, Б.А. Белов, А.С. Елисеева, В.В. Карвовский. - № 4581255/02; Заявлено 04.05.1987; Опубл. 14.10.1994.
99. Пат. 1626495 Россия, МКИ6 В 01 J 37/08, В 01 J 23/78. Способ получения катализатора для второй ступени окисления аммиака: Пат. 1626495 Россия,

- МКИ6 В 01 J 37/08, В 01 J 23/78 / Елисеева А.С., Лукин А.В., Ефремов И.А., Чеканова Н.А. - № 4725617/04; Заявлено 31.07.1989; Опубл. 27.06.1995, Бюл. №18.
100. Морозов Н.М., Лукьянова Л.И., Темкин М.И. Окисление аммиака на оксидах металлов // Кинетика и катализ. – 1966. - Т.7, Вып. 1. - С. 7-10.
 101. Тимофеев Н.И. Снижение потерь платиновых металлов при производстве азотной кислоты // XVI Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. – М. – 1996. – С.261.
 102. Барелко В.В. О критических явлениях в реакции окисления аммиака на платине при большом избытке кислорода // Кинетика и катализ. – 1973. –Т. XIV, № 1. - С. 196-200.
 103. Holzmann H. Platinum recovery in ammonia oxidation // Journal of catalysis. – 1975. - № 4. – P. 34-51.
 104. Ning Vuantao, Vang Zhengfen, Zhao Huazi. Reorganization of structure of catching grids on the basis of a palladium // Platinum Metals Rev. – 1995. - № 1. – P. 19-26.
 105. Тимофеев Н.И., Гушин Г.Д., Ермаков А.В. Расширение использования палладия в каталитических процессах окисления аммиака при производстве азотной кислоты // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. – 2002. - № 12. – С. 52-55.
 106. Пат. 2189945 Россия, МПК7 С 01 G 55/00, С 22 В 7/00. Способ извлечения платиноидов из шламов находящихся на поверхностях аппаратов химических установок: Пат. 2189945 Россия, МПК7 С 01 G 55/00, С 22 В 7/00 / «Алвиго». - № 20011127639/12; Заявлено 12.10.2001; Опубл. 27.09.2002.
 107. Лобойко А.Я., Гринь Г.И., Гончаров И.И., Трусов Н.В. Пути уменьшения безвозвратных потерь катализаторов на основе платины в технологии связанного азота // Химическая промышленность. – 1992. - №7. – С. 32-34.
 108. Lugowska M., Tomaszewska L., Swerzyczek R., Nave palaszania tenkowe platyny с wapnia // Przem. Chem. – 1974. – Vol. 53, № 1. - P. 44-47.
 109. Pluta J., Janiescek W., Badania nad odzyskiwaniem platyny w stalacjach kwasu a zotowego // Przem. Chem. – 1967. - Vol. 46. - P. 32.
 110. Лавренко А.А. Уменьшение потерь платиноидного катализатора: Дис...канд. Техн. наук: 05.17.11. – Харьков, 1985. – 110 с.
 111. Способ получения поглотительной массы / А. с. № 1256268 СССР, МКИ В01 D53/02, С01 G 55/00 / Атрощенко В.И., Лобойко А.Я., Гринь Г.И., Трусов Н.В., Букаров Ю.А., Вернигора К.П., Плешков М.Г., Иванов В.Е., Василенко В.В.,

- Мелехин В.В., Антуфьев Г.П., Капитула И.И., Смолькова В.Г. - № 1256268; Заявлено 27.11.84; Опубл. 01.05.86.
112. Гринь Г.И., Трусов Н.В., Бондаренко Л.Н., Вернигора К.П. Контактно-поглощительная масса для реактора синтеза цианистого водорода реакторе // Тез. докл. конф. «Химреактор». – 1992. – С. 409-413.
113. Sikora H., Blasiak E Wptyw zanieczyszczem tlenki wapniowego na zdolnosc wychwytywania platyny przy produkcji kwasu azotowego // Przem. Chem. – 1967. - Vol. 46. - P. 32.
114. Караваев М.М. Исследование процесса улавливания платины массой на основе карбонатов кальция // Хим. промышленность. – 1975. - № 2. - С. 116-117.
115. Лобойко А.Я., Седашева Е.Г., Ивахненко М.Т. Исследования по улавливанию платины при окислении аммиака // Тезисы докл. IX Всесоюзной научно-технической конференций по ТНВ и мин. удобрениям, Пермь. – 1974. - № 2. - С. 68-69.
116. Атрощенко В.И. , Лобойко А.Я., Караваев М.М. Способ получения поглощительной массы для улавливания потерь платины при окислении аммиака // Хим. промышленность. – 1976. - № 1. - С. 73-76.
117. Способ получения поглощительной массы для улавливания платиноидов: А.с. № 567487 СССР, МКИ4 С 01 G 55/00 / М.М. Караваев, Е.М. Салей, Э.Г. Мумчан. - № 567487; Заявлено 13.06.1974; Опубл. 15.10.1978.
118. Поглощительная масса для улавливания платиноидов: А.с. № 706973 СССР, МКИ4 В 01 D 53/02 / А.Я. Лобойко, М.Т. Ивахненко, Л.В. Андреева, В.И. Атрощенко, Г.И. Гринь, А.В. Зуган, М.М. Караваев, Л.П. Белобаба, В.В. Кутовой, Д.А. Алексеенко - № 2550137; Заявлено 06.12.1977; Опубл. 24.10.1979.
119. Заявка 99106749/12 Россия, МПК7 А 62 D 9/00. Способ получения известкового химического поглотителя: Заявка 99106749/12 Россия, МПК7 А 62 D 9/00 / Горбатов В.А., Федорович А.П., Кондаков В.М., Егоров В.Н. - № 99106749/12; Заявлено 30.03.1999; Опубл. 27.12.2000.
120. Куфтов А.В., Котельников Ю.В., Наумов В.И., Глазунов А.В. Технология получения известковых сорбентов // Труды конф. «Экология и промышленность России». – 2000. – С. 13-15.
121. Zijlma G.I., Jensen A., Johnsson J.,E., Van den Bleek C.M. NH₃ oxidation catalysed by calcined limestone. A kinetic study. // The Science and Technology of Fuel and Energy. – 2002. - № 14. – P. 1871-1881.

122. Zijlma G.I., Jensen A., Johnsson J., E., Van den Bleek C.M. The influence of H₂O and CO₂ on the reactivity of limestone for the oxidation of NH₃ // The Science and Technology of Fuel and Energy. – 2000. - № 12. – P. 1449-1454.
123. Способ приготовления поглотителя частиц платиноидов на основе карбонатов кальция. А.с. №276022 СССР, МКИ В 01 J 23/07 / М.А. Миниович (СССР). - № 3735426/10; Заявлено 23.10.1969; Опубл. 13.08.1970, Бюл. №23.
124. Способ получения адсорбента для улавливания платиноидов: А.с. № 1353501 СССР, МКИ В 01 J 20/02 / А.П. Домарев, Н.Ф. Клещев, М.М. Караваев, А.Е. Демидов, А.В. Шуклин, Л.В. Музыченко, Б.М. Кипнис (СССР). - № 3867675/13; Заявлено 03.01.1985; Опубл. 23.11.1985, Бюл. № 43. – 3 с.
125. Способ получения поглотителя для улавливания платиноидов: А.с. № 684509 СССР, МКИ В 01 I 16/07 / М.А. Миниович (СССР). - № 3428617/15; Заявлено 04.05.1979; Опубл. 12.09.1980.
126. Ванчурин В.И., Цзензи Ли, Семенов Г.М., Бруштейн Е.А., Телятникова Т.В. Сорбент сотовой структуры для улавливания платиноидов // Хим. промышленность. – 1995. - № 10. - С. 584–586.
127. Пат. 6300266 США, МПК7 С 04 В 35/04, С 04 В 35/01. Cordierite structures: Пат. 6300266 США, МПК7 С 04 В 35/04, С 04 В 35/01 / Corning Inc., Beall Douglas M.,Chalasanı Devi. - № 09/354813; Заявлено 16.07.1999; Опубл. 09.10.2001.
128. Адсорбент для улавливания платиноидов и способ его получения: А.с. № 1109187 СССР, МКИ В 01 I 20/04 / Н.Ф. Клещев, А.П. Домарев, Н.И. Голобородько, М.М. Караваев, Б.М. Кипнис, С.П. Твердохлеб, А.Е. Демидов - № 3584437/23-26; Заявлено 10.03.1983; Опубл. 23.08.1984.
129. Лобойко А.Я., Лавренко А.А. Исследование физико-химических свойств сорбента платинового катализатора // Вестник Харьковского политехнического института. - Харьков: Вища школа. – 1988. - № 12. – С. 44-48.
130. Лобойко А.Я., Лавренко А.А. Исследование усовершенствованной поглотительной массы // Тезисы докладов VI Всесоюзного семинара «Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты». – Черкассы. – 1988. – С. 26.
131. Лавренко А.А., Гринь Г.И., Кутовая О.В. Исследование сорбентов платиноидов в промышленных условиях // Вестник Харьковского политехнического института. - Харьков: Вища школа. – 1988. - № 12. – С. 24-30.

132. Лавренко А.А., Кутовая О.В., Лобойко А.Я. Изучение факторов, оказывающих влияние на степень насыщения поглотительной массы // Тезисы докладов VII Всесоюзного семинара «Совершенствование агрегатов производства азотной кислоты». – Черкассы. – 1991. – С. 28-30.
133. Лавренко А.А., Гринь Г.И., Кутовая О.В. Использование сорбентов в реакторе окисления аммиака // Тезисы докладов VIII Республиканской конференции «Повышение эффективности, совершенствование процессов и аппаратов химических производств». – Днепропетровск. – 1991. – С. 49.
134. Способ двухступенчатого окисления аммиака: А.с. № 1636332 СССР, МКИ С 01 В 21/26 / А.А. Лавренко, А.Я. Лобойко, Г.И. Гринь, Т.В. Хрипченко, О.В. Кутовая, А.Е. Каштанов, Л.П. Белобаба, А.Н. Федоров, В.Д. Токарь. - № 4498805; Заявлено 08.08.1988; Опубл. 22.11.1990.
135. Способ получения поглотителя платиноидов: А.с. № 1213575 СССР, МКИ В 01 D 53/02 / В.И. Атрощенко, А.Я. Лобойко, А.А. Лавренко, М.М. Караваев, В.В. Кутовой, Г.И. Гринь, А.В. Зуган, Л.П. Белобаба, С.П. Твердохлеб. - № 3608630; Заявлено 11.04.1983; Опубл. 22.10.1985.
136. Кутовая О.В. Поглотительные массы для улавливания платиноидов при окислении аммиака: Дис...канд. Техн. наук: 05.17.01. – Харьков, 1993. – 110 с.
137. Пат. 61819 Украина, МПК7 С 01 F 11/00. Способ улавливания платиноидных частиц в потоке реакционного газа при производстве азотной кислоты и гранулированный композитный материал для улавливания этих частиц: Пат. 61819 Украина, МПК7 С 01 F 11/00 / Приватна фірма „СІТ”, Лобойко А.Я., Гринь Г.И., Лавренко А.О., Козуб П.А., Шаповал Ю.М. - № 2003065091; Заявлено 03.06.2003; Опубл. 17.11.2003.
138. Киреев В.А. Метода практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975. – 535 с.
139. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975.
140. Наумов Г.Б. Рыженко Б.Н., Ходаковский Н.А. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971.
141. Термические константы веществ. Справочник в 10-ти выпусках / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1973.
142. Barin J., Knacke O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. – Berlin, 1977.
143. Вуд Б., Фрейзер Д. Термодинамика для геологов. – М.: Мир, 1981. – 180 с.
144. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений. Справочник. – Л.: Химия, 1987. – 187 с.

145. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
146. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А.П. Зефинова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
147. Рябин В.А. термодинамические свойства веществ. Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.
148. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в 4-х томах / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978.
149. Войтович Р.Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики. Справочник. – Киев.: Наукова думка, 1971.
150. Сычев В.В. Сложные термодинамические системы. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 207 с.
151. Сейдж Б.Х. Термодинамика многокомпонентных систем. Пер. с англ. – М.: Химия, 1969. – 156 с.
152. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968.–472 с.
153. Венер Р. Термохимические расчеты. – М.: Изданлит, 1950.
154. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
155. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилист: Изд-во Груз. ССР, 1962. – 233 с.
156. Годнев И.Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. – М.: Гостехтеориздат, 1956. – 419 с.
157. Физико-химические свойства элементов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – К.: Наукова думка, 1965. – 807 с.
158. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – К.: Наукова думка, 1978. – 654 с.
159. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
160. Schwitzgebel K., Lowell P.S., Parsons T.B. Estimation of Heats of Formation of Binary Oxides // J. Chem. Eng. Data. – 1971. – Vol.16, № 4. – P.418-423.
161. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Лавренко А.А., Козуб П.А. Методика определения стандартной энтальпии для бинарных оксидных соединений // Труды конференции «Экологический мониторинг промышленных предприятий и его законодательное и материальное обеспечение».–К.: Знание, 2006.– С.12-14.

162. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. – Тбилиси: Мецниереба, 1977. – 262 с.
163. Гринь Г.И., Дейнека Д.М., Козуб П.А., Лавренко А.О. Термодинамічні дослідження системи CaO-CaCl_2 // Хімічна промисловість України. – 2006. - №4. – С. 7-10.
164. Гринь Г.И., Дейнека Д.Н., Козуб П.А., Лавренко А.А. Термодинамические исследования системы MgO - MgCl_2 // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПИ”. – 2006. - № 13 - С. 31-35.
165. Гринь Г.И., Дейнека Д.Н., Козуб П.А., Лавренко А.А., Бондаренко Л.Н. Термодинамические исследования системы $\text{CaCl}_2 - \text{MgO}$ // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2006. - №3. - С. 69-72.
166. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.
167. Коснырев Г.Т., Десятник В.Н., Носонова Е.Н. Исследование превращений в системе $\text{Ca(OH)}_2 - \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при термическом обезвоживании // ЖПХ. – 1990. - №1. – С. 187-190.
168. Маркова О.А. Исследование областей кристаллизации гидрооксихлоридов кальция // ЖФХ. – 1972. - №4. – С. 1064.
169. Маркова О.А. Физико-химические исследования гидрооксихлоридов кальция // ЖФХ. – 1972. - №4. – С. 1065.
170. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). – М.: Химия, 1980. – 416 с.
171. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Лавренко А.А., Козуб П.А. Изучение влияния хлорида кальция на физико-химические свойства адсорбента // Труды конференции «Экологический мониторинг промышленных предприятий и его законодательное и материальное обеспечение». – К.: Знание, 2006. – С. 156.
172. Пат. 77149 С2 України, МПК В 01 J 20/04, В 01 J 20/22, С 01 В 21/38 № 2002031806; Спосіб одержання сорбенту для уловлювання благородних металів у виробництві азотної кислоти / Лавренко А.О., Лобойко О.Я., Гринь Г.И., Федорченко Т.В., Козуб П.А., Дейнека Д.М. Заявл. 05.03.2002; Опубл. 15.11.2006, Бюл. №11.
173. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Лавренко А.А., Козуб П.А. Термодинамика реакций образования оксидов металлов платиновой группы // Труды V Международной научно-технической конференции «Укркатализ - V». – К.: Северодонецкая городская типография, 2006. – С. 216.

174. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Лавренко А.А., Козуб П.А. Дериватографический анализ взаимодействия металлов платиновой группы с компонентами поглотительной массы // Труды Шостої Всеукраїнської конференції «Сучасні проблеми хімії». – К.: Київський університет, 2005. – С. 21.
175. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А., Лавренко А.А. Термодинамическое обоснование возможности использования щелочноземельных металлов для улавливания платины // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ «ХПИ». – 2006. - № 12 - С.73-76.
176. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А., Лавренко А.А. Термодинамическое обоснование возможности использования щелочноземельных металлов для улавливания палладия и родия // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ «ХПИ». – 2006. - № 27 - С. 134-137.
177. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Лавренко А.А., Козуб П.А. Использование адсорбента на основе оксидов щелочноземельных металлов для улавливания тяжелых металлов в различных производствах // Труды Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми і рішення у сфері поводження з небезпечними відходами». – К.: Знання України, 2006. – С. 112.
178. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А., Лавренко А.А. Термодинамический анализ возможных реакций взаимодействия компонентов адсорбента с оксидами металлов // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ «ХПИ». – 2006. - № 11 - С.99-103.
179. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Лавренко А.А., Козуб П.А. Термодинамический расчет реакций взаимодействия благородных металлов с компонентами адсорбента // Труды Сьомої Всеукраїнської конференції «Сучасні проблеми хімії». – К.: Київський університет, 2006. – С. 19.
180. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Лавренко А.А., Козуб П.А. Термодинамика реакций образования оксидов металлов платиновой группы // Труды V Международной научно-технической конференции «Укркатализ - V». – К.: Северодонецкая городская типография, 2006. – С. 216.
181. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Н.В. Лазарева. – Л.: Химия, 1976. – 654 с.
182. Гринь Г.И., Трусов Н.В., Козуб П.А., Бондаренко Л.Н. Термодинамический анализ реакций, протекающих при улавливании платины СаО – Содержащими сорбентами // Вісник Національного технічного університету

- “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПИ”.– 2005. - № 26 - С.23-28.
183. Гринь Г.И., Дейнека Д.Н., Козуб П.А., Лавренко А.А., Бондаренко Л.Н. Механизм образования прочностной структуры адсорбента // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск. - 2006. - № 6 – С. 73-76.
184. Лавренко А.А., Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А. Термографический анализ адсорбента для улавливания платины // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПИ”.– 2004. - № 14 - С. 101-106.
185. Горшков В.С., Тимашев В.В. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. – М.: Высш. школа, 1963.
186. American Society for Testing Materials (ASTM). - Philadelphia. PA, 1960-1987.
187. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старческая Е.А. Вяжущие материалы. - К.: Вища школа, 1985. - 440 с.
188. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А., Лавренко А.А., Бондаренко Л.Н. Исследование влияния оксида кальция на физико-химические свойства адсорбента // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПИ”.– 2006. - № 30 - С. 158-164.
189. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А., Лавренко А.А., Бондаренко Л.Н. Исследование влияния оксида магния на физико-химические свойства адсорбента // Восточно –Европейский журнал передовых технологий. – Харків: НТУ “ХПИ”.– 2006. - № 6 - С. 41-45.
190. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А., Лавренко А.А. Определение прочностных свойств адсорбента // Тези доповідей: “Хімія і сучасні технології”. – Дніпропетровськ: УДХТУ. - 2005. - С. 41.
191. Кузнецова Т.В., Кудряшов Н.В., Тимашев В.В. Физико-химия вяжущих материалов. – М.: Высш. школа, 1989. – 284 с.
192. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А., Лавренко А.А., Бондаренко Л.Н. Исследование влияния соотношения СаО-MgO на прочность адсорбента // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПИ”.– 2006. - № 44 - С. 30-37.
193. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А., Лавренко А.А. исследование влияния изменения соотношения СаО-MgO-CaCl₂ на физико-химические свойства адсорбента // Тези доповідей: “Хімія і сучасні технології”. – Дніпропетровськ: УДХТУ. - 2006. - С. 350.
194. Пат. 77389 С2 України, МПК В 01 J 20/04, В 01 J 20/30, С 01 В 21/38 № 2002043108; Спосіб одержання сорбенту для уловлювання благородних

- металів у виробництві азотної кислоти / Лавренко А.О., Лобойко О.Я., Гринь Г.І., Федорченко Т.В., Козуб П.А., Свергун С.М., Пилипенко П.І., Семенко А.В., Дейнека Д.М. Заявл. 16.04.2002; Опубл. 15.12.2006, Бюл. №12.
195. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А., Лавренко А.А., Бондаренко Л.Н. Изучение влияния добавок на физико-химические свойства адсорбента // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПИ". – 2006. - № 25 - С. 42-47.
196. Кутовицкий В.А., Скориков В.М., Воскресенская Е.М. Кинетика растворения платины в расплавах // Неорганические материалы. – 1979. - №10. – С.71-75.
197. McDaniel C.L. Phase relations in the CaO-Pt System in air // J. Amer. Ceram. Soc. – 1972. – №8. – P. 426-427.
198. Захарченко Н.И. Каталитические свойства оксида платины (II, III) в процессе окисления аммиака // ЖПХ. – Санкт-Петербург: Наука, 2001. – С. 1636-1641.
199. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / Под ред. А.Я. Лобойко. – Харьков: Основа, 1993. – 216 с.
200. Гринь Г.И., Дейнека Д.Н., Козуб П.А., Лавренко А.А. Физико-химические исследования процессов взаимодействия оксида родия с компонентами адсорбента // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПИ". – 2005. - № 52 - С. 152-157.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А1

Определение ΔH_R^0 для сложных оксидных соединений магния

Название соединения	Значение стандартной энтальпии, Дж/моль			ΔH_R^0	%
	MgO·MeO	MgO	MeO		
MgO·TeO2	- 938,05	- 601,49	- 323,42	- 13,14	1,4
MgO·SiO2	- 1548,92	- 601,49	- 910,94	- 36,49	2,36
MgO·GeO2	- 1199,80	- 601,49	- 554,71	- 43,6	3,63
2 MgO·GeO2	- 1824,64	- 1202,98	- 554,71	- 66,95	3,6
2 MgO·SnO2	- 1803,72	- 1202,98	- 580,74	- 20	1,11
MgO·Al2O3	- 2300,78	- 601,49	- 1675,69	- 23,6	1,03
MgO·Ga2O3	- 1719,21	- 601,49	- 1089,1	- 28,62	1,66
MgO·Fe2O3	- 1462,31	- 601,49	- 822,16	- 38,66	2,64
MgO·Mn2O3	- 1570,59	- 601,49	- 957,72	- 11,38	0,72
MgO·Cr2O3	- 1787,40	- 601,49	- 1140,56	- 45,35	2,54
MgO·MoO2	- 1192,86	- 601,49	- 548	- 43,37	3,64
MgO·MoO3	- 1400,72	- 601,49	- 754,9	- 44,33	3,16
2 MgO·3MoO2	- 2960,6	- 1202,98	- 1644	- 113,62	3,84
MgO·WO3	- 1518,25	- 601,49	- 842,91	- 73,85	4,86
MgO·V2O5	- 2202,88	- 601,49	- 1559,6	- 41,79	1,9
2 MgO·V2O5	- 2837,17	- 1202,98	- 1559,6	- 74,59	2,63
MgO·TiO2	- 1571,93	- 601,49	- 944,75	- 25,69	1,63
MgO·2TiO2	- 2507,89	- 601,49	- 1889,5	- 16,9	0,67
2 MgO·TiO2	- 2164,01	- 1202,98	- 944,75	- 16,28	0,75
Среднее:	-	-	-	-	2,347

Таблица А2

Определение ΔH_R^0 для сложных оксидных соединений кальция

Название соединения	Значение стандартной энтальпии, Дж/моль			ΔH_R^0	%
	Дж/моль				
	CaO·MeO	CaO	MeO		
CaO·TeO ₂	- 1068,18	- 635,09	- 323,42	- 109,67	10,27
CaO·2TeO ₂	- 1387,83	- 635,09	- 646,84	- 105,9	7,63
CaO·SiO ₂	- 1635,23	- 635,09	- 910,94	- 89,2	5,45
CaO·GeO ₂	- 1295,37	- 635,09	- 554,71	- 10,57	8,15
CaO·SnO ₂	- 1276,96	- 635,09	- 580,74	- 61,13	4,79
CaO·Al ₂ O ₃	- 2326,18	- 635,09	- 1675,69	- 15,4	0,662
CaO·Ga ₂ O ₃	- 1747,24	- 635,09	- 1089,1	- 23,05	1,32
CaO·2Ga ₂ O ₃	- 2831,31	- 635,09	- 2178,2	- 18,02	0,636
CaO·Fe ₂ O ₃	- 1517,54	- 635,09	- 822,16	- 60,29	3,97
CaO·Fe ₃ O ₄	- 1778,2	- 635,09	- 1117,13	- 25,98	1,46
2 CaO·Fe ₂ O ₃	- 2133,42	- 1270,18	- 822,16	- 41,08	1,93
CaO·CrO ₃	- 1411,39	- 635,09	- 590,36	- 185,94	13,17
CaO·Cr ₂ O ₃	- 1840,96	- 635,09	- 1140,56	- 65,31	3,55
CaO·2Cr ₂ O ₃	- 2033,84	- 635,09	- 1180,72	- 218,03	10,72
CaO·MoO ₂	- 1217,96	- 635,09	- 548	- 34,87	2,86
CaO·MoO ₃	- 1543,06	- 635,09	- 754,9	- 153,07	9,92
CaO·WO ₃	- 1640,13	- 635,09	- 842,91	- 162,13	9,89
3CaO·WO ₃	- 2987,96	- 1905,27	- 842,91	- 239,78	8,02
2 CaO·V ₂ O ₅	- 3084,86	- 1270,18	- 1559,6	- 255,08	8,27
CaO·TiO ₂	- 1659,92	- 635,09	- 944,75	- 80,08	4,82
3CaO·2TiO ₂	- 3948,86	- 1905,27	- 1889,5	- 154,09	3,9
CaO·ZrO ₂	- 1766,49	- 635,09	- 1097,46	- 33,94	1,92
CaO·HfO ₂	- 1784,89	- 635,09	- 1113,7	- 36,1	2,02
2 CaO·SnO ₂	- 1910,41	- 1270,18	- 580,74	- 59,49	3,1
Среднее:	-	-	-	-	5,35

Таблица А3

Определение S_R^0 для сложных оксидных соединений магния

Название соединения	Значение стандартной энтропии, Дж/(моль·К)			S_R^0	%
	MgO·MeO	MgO	MeO		
MgO·TeO ₂	112,97	26,8	71,13	15,04	10,48
MgO·SiO ₂	67,86	26,8	40,01	1,05	1,54
MgO·GeO ₂	81,51	26,8	52,3	2,41	2,96
MgO·Al ₂ O ₃	80,58	26,8	51,02	2,76	3,2
MgO·Ga ₂ O ₃	112,97	26,8	84,7	1,47	0,81
MgO·Fe ₂ O ₃	129,7	26,8	90	12,9	11,7
MgO·Mn ₂ O ₃	146,44	26,8	110,5	9,14	6,08
MgO·CrO ₃	101,25	26,8	73,3	1,15	0,95
MgO·Cr ₂ O ₃	106	26,8	77,2	2	2,0
MgO·MoO ₃	118,83	26,8	78,28	13,75	11,3
MgO·WO ₃	101,17	26,8	66,32	8,95	1,8
MgO·V ₂ O ₅	160,67	26,8	131	2,87	1,62
2 MgO·V ₂ O ₅	200,41	53,6	131	15,81	7,62
MgO·TiO ₂	76,08	26,8	50,28	2,52	3,81
MgO·2TiO ₂	135,56	26,8	100,56	8,2	5,8
2 MgO·TiO ₂	115,1	53,6	50,28	11,22	9,24
Среднее:	-	-	-	-	5,05

Таблица А4

Определение S_R^0 для сложных оксидных соединений кальция

Название соединения	Значение стандартной энтропии, Дж/(моль·К)			S_R^0	%
	CaO·MeO	CaO	MeO		
	CaO·TeO2	121,37	38,07		
CaO·SiO2	80,75	38,07	42,12	0,56	1,0
CaO·GeO2	100,83	38,07	52,3	10,46	7,43
CaO·Ga2O3	142,26	38,07	84,7	19,49	13,54
CaO·2Ga2O3	238,5	38,07	169,4	31,03	12,78
CaO·Fe2O3	145,18	38,07	90	17,11	13,5
CaO·Fe3O4	209,2	38,07	146,6	24,53	11,92
CaO·Cr2O3	127,66	38,07	81,2	8,39	0,36
CaO·2Cr2O3	213,9	38,07	162,4	13,43	13,7
CaO·MoO3	122,59	38,07	78,28	6,24	5,1
CaO·WO3	126,4	38,07	83,32	5,01	9,83
3CaO·WO3	200,83	114,21	83,32	3,3	5,34
2 CaO·V2O5	220,5	76,14	131	13,36	6,06
CaO·TiO2	93,64	38,07	50,28	5,29	5,6
3CaO·2TiO2	234,72	114,21	100,56	19,95	8,46
CaO·ZrO2	100	38,07	50,37	11,56	11,57
CaO·HfO2	113,39	38,07	59,37	15,95	14
Среднее:	-	-	-	-	8,65

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б1

Стандартные термодинамические характеристики

№ п/п	Соединение	ΔH^{298} , кДж/моль	S^{298} , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения, $C_p=f(T)$		
				a	b·10 ³	c ₁ ·10 ⁻⁵
1	2	3	4	5	6	7
1	H ₂ (г)	0	130,52	27,28	3,26	0,5
2	O ₂ (г)	0	205,04	31,46	3,39	-3,77
3	Cl ₂ (г)	0	222,98	37,03	0,67	-2,85
4	Pt (тв)	0	41,55	24,02	5,61	
5	Pt (г)	565,71	192,3	25,53		
6	Pd (тв)	0	37,66	24,28	5,778	
7	Pd (г)	372,28	181,85	20,79		
8	Rh (тв)	0	31,8	22,61	9,169	
9	Rh (г)	556,51	185,72	21,02		
10	H ₂ O (ж)	-285,83	69,95	39,02	76,64	11,96
11	H ₂ O (г)	-241,81	188,72	30	10,71	0,33
12	HCl (г)	-92,31	186,79	26,53	17,24	-9,46
13	CaO (тв)	-635,09	38,07	49,62	4,52	-6,95
14	Ca(OH) ₂ (тв)	-985,12	83,39	105,19	12,01	-19
15	CaCl ₂ (тв)	-795,92	108,37	71,88	12,72	-2,51
16	CaCl ₂ (ж)	-767,89	134,98	77,68	1,13	-2,72
17	CaCl ₂ (г)	-485,49	286,186	59,04		
18	CaOCl ₂ (тв)	-746,43	148,33	88,28		
19	Ca(OCI) ₂ (тв)	-680,99	160,97	104,28		
20	Ca(O ₂ Cl) ₂ (тв)	-695,51	186,25	136,28		
21	Ca(O ₃ Cl) ₂ (тв)	-710,02	211,53	168,28		
22	Ca(O ₄ Cl) ₂ (тв)	-724,54	236,81	200,28		
23	CaHCl (тв)	-504,172	99,74	56,21	12,36	-10,76
24	CaCl(OH) (тв)	-832,74	94,26	88,535		
25	CaCl(OH) (г)	-542,97	300,41	67,36	4,6	1,09
26	CaCl ₂ ·CaO (тв)	-1469,8	159,62	121,5	21,76	-16,41
27	CaCl ₂ ·2CaO (тв)	-2117,1	201,12	171,12	26,28	-23,36
28	CaCl ₂ ·3CaO (тв)	-2746,38	242,61	220,74	24,73	-21,51

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7
29	CaCl ₂ ·Ca(OH) ₂ (тв)	-1821,71	209,02	177,07	48,75	-59,51
30	CaCl ₂ ·3Ca(OH) ₂ (тв)	-3797,82	390,81	387,45		
31	CaCl ₂ ·H ₂ O (тв)	-1109,6	156,9			
32	CaCl ₂ ·2H ₂ O (тв)	-1396,6	200,83			
33	CaCl ₂ ·4H ₂ O (тв)	-1998,28	288,7			
34	CaCl ₂ ·6H ₂ O (тв)Pd(г)	-2596,59	391,39	48,98	5,94	-8,62
35	MgO (тв)	-601,49	27,07		102,85	
36	MgCl ₂ (тв)	-644,8	89,54	79,08		
37	MgCl ₂ (ж)	-568,52	170,92	92,53		
38	MgCl ₂ (г)	-402,84	271,96	54,4	54,395	-4,31
39	Mg(OH)Cl (тв)	-799,14	83,26	63,035		
40	Mg(OH)Cl (г)	-475,55	276,98	68,62	3,14	-11,44
41	Mg(OH) ₂ (тв)	-924,66	63,18	46,99		
42	MgOCl ₂ (тв)	-608,9	541,83	86,81	9,08	-20,06
43	MgCl ₂ ·MgO (тв)	-1309,6	123,61	128,06	314,49	-8,62
44	3Mg(OH) ₂ ·MgCl ₂ (тв)	-3468,12	295,82	220,05	520,19	-8,62
45	5Mg(OH) ₂ ·MgCl ₂ (тв)	-5317,44	422,18	314,03	24,6	-19,75
46	CaCl ₂ ·2MgCl ₂ (тв)	-2189,8	313,32	230,04	26,8	
47	PtO (тв)	-71	56,5	37,7		
48	PtO (г)	442,35	256,48	31,8	67	
49	Pt ₂ O ₃ (тв)	-201	120,55	84,2		
50	Pt ₂ O ₃ (г)	613,06	515,88	69,87	40,2	
51	PtO ₂ (тв)	-134	69,1	46,5		
52	PtO ₂ (г)	170,71	259,4	38,07	72,9	
53	Pt ₃ O ₄ (тв)	-268	172	128,9		
54	Pt ₃ O ₄ (г)	1055,41	772,36	101,67	59,5	
55	PdO (тв)	-115,48	38,91	13,82		
56	PdO (г)	337,08	248,53	31,8	8,918	-11,44
57	Rh ₂ O (тв)	-95	106,8	65,27		
58	RhO (тв)	-94,2	50	41,2	57,78	
59	RhO (г)	409,65	229,7	31,8	60,92	
60	Rh ₂ O ₃ (тв)	-355,64	106,27	86,79	62,64	-11,44

Продолжение таблицы Б1

1	2	3	4	5	6	7
61	MgO·Pd (ТВ)	-615,61	68,78	73,26	10,298	-11,44
62	MgO·PdO (ТВ)	-733,8	70,1	62,8	64,02	-6,95
63	MgO·Rh2O3 (ТВ)	-984,5	138,23	135,77	46,48	-22,88
64	2 MgO·PtO2 (ТВ)	-1375,22	127,76	144,46	62,3	-6,95
65	CaO·Pd (ТВ)	-669,07	82,71	73,9	123,52	-6,95
66	CaO·PdO (ТВ)	-790,73	84,07	63,44	27,09	-6,95
67	CaO·2PdO (ТВ)	-906,21	122,98	77,26	23,15	
68	CaO·3PdO (ТВ)	-1034,04	168,19	91,08	5,27	-6,49
69	CaO·Rh2O3 (ТВ)	-1043,7	156,83	136,41	129,64	-13,9
70	2CaO·3PtO2 (ТВ)	-1761,64	307,96	238,74	58,28	-27,8
71	4CaO·PtO2 (ТВ)	-2817,44	240,53	244,98	71,52	-6,95
72	CaO·Pt2O3 (ТВ)	-880,82	172,34	133,82	183,02	-6,95
73	SrO (ТВ)	-592,04	54,39	50,75	63,05	-6,49
74	SrO·Rh2O3 (ТВ)	-1028,2	163,45	137,54	183,77	-6,49
75	SrO·3PdO (ТВ)	-1018,29	174,1	92,21	64,77	-6,49
76	SrO·PdO (ТВ)	-767,66	94,92	64,57	70,04	
77	2SrO·PdO (ТВ)	-1410	150,26	115,32	4,35	-12,98
78	BaO (ТВ)	-553,54	70,29	53,3	62,13	-8,28
79	BaO·Rh2O3 (ТВ)	-1005,19	174,48	140,09	44,55	-8,28
80	BaO·PtO2 (ТВ)	-760,13	137,75	99,8	57,6	-8,28
81	4BaO·PtO2 (ТВ)	-2714,1	346,13	259,7	68,2	-33,12
82	2BaO·PdO (ТВ)	-1351,64	177,37	120,42	63,85	-16,56
83	BaO·PdO (ТВ)	-739,66	107,91	67,12		-8,28

Люблю **книги**
ljubljuknigi.ru



yes
I want morebooks!

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн - в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов!
Мы используем экологически безопасную технологию "Печать-на-Заказ".

Покупайте Ваши книги на
www.ljubljuknigi.ru

Buy your books fast and straightforward online - at one of the world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.ljubljuknigi.ru

OmniScriptum Marketing DEU GmbH
Heinrich-Böcking-Str. 6-8
D - 66121 Saarbrücken
Telefax: +49 681 93 81 567-9

info@omniscrptum.com
www.omniscrptum.com

OMNI Scriptum



