

В.А. СУВОРИН, инж., ЧАО «ОРГХИМ», Северодонецк,
В.В. КАЗАКОВ, д-р техн. наук, ТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк,
А.Д. ДОЦЕНКО, ст. препод., ТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк,
А.В. СУВОРИН, д-р техн. наук, доц.,
ТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

ХЕМОСОРБЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ ОТРАБОТАННЫХ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПО ОКСИДАМ АЗОТА (II, IV)

В статье представлены результаты исследований в статических условиях хемосорбционной емкости отработанных никель-содержащих катализаторов по оксидам азота (II, IV). Установлено, что в условиях, близких к нормальным, удельная хемосорбционная емкость составляет $94,56 \pm 1,38$ мг NO₂ на 1 г Ni катализатора.

Ключевые слова: оксиды азота (II, IV), отработанные катализаторы, хемосорбционная емкость.

Введение. Загрязнение атмосферного воздуха отходящими газами, содержащими оксиды азота, наносит большой вред окружающей среде.

В настоящее время сложились четыре основных направления в разработке и промышленном применении способов очистки отходящих нитрозных газов [1, 2]:

1. Оптимизация существующего технологического режима для сокращения выбросов и повышения степени использования сырья в производстве.
2. Абсорбционная очистка отходящих нитрозных газов с использованием как абсорбентов воды или водных растворов щелочей.
3. Адсорбционная очистка с использованием в качестве адсорбентов силикагеля, углей и других пористых сорбентов.
4. Каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком или метаном.

Кроме того, разрабатываются новые методы, основанные на совмещении процессов утилизации отработанных металлсодержащих катализаторов и отходящих нитрозных газов с получением традиционного катализаторного сырья – водных растворов нитратов металлов [3].

Однако, абсорбционная очистка связана с расходом товарных реа-

© В.А. Суворин, В.В. Казаков, А.Д. Доценко, А.В. Суворин, 2013

ктивов (сода, щелочей) и образованием нитрат-нитритных щелоков, требующих, в свою очередь, утилизации. Ее эффективность ограничивается начальной концентрацией NO_x в очищаемом газе не менее 0,1 об. % [2]. Каталитическая очистка позволяет добиться остаточной концентрации оксидов азота на уровне санитарных норм, но, как известно, повышает себестоимость, например азотной кислоты, на 10 ÷ 12 %. Наиболее эффективны каталитическая и абсорбционная очистки для непрерывно действующих крупнотоннажных производств с постоянными технологическими параметрами очищаемых газов [4]. Адсорбционная очистка позволяет добиться остаточной концентрации оксидов азота в очищаемом газе на уровне санитарных норм [4, 5] и может быть рекомендована для малотоннажных или периодически действующих производств, характеризующихся переменной концентрацией NO_x .

Цель работы. Известно, что большинство отработанных твердых катализаторов имеют большую остаточную поверхность: от 1 м²/г (например, алюмоникелевые катализаторы конверсии метана) до 120 м²/г (алюмоникелевые или медь-цинк-алюминиевые катализаторы тонкой очистки сиртез-газа от оксида углерода и другие). Кроме того, механическая прочность катализаторов за время эксплуатации не меняется или уменьшается незначительно. Принципиально, подобного типа отработанные катализаторы, можно рассматривать как эффективные адсорбенты (хемосорбенты) для очистки отходящих газов, например, от оксидов азота. Повторное использование отработанных катализаторов для адсорбционной очистки позволит существенно расширить область их использования перед последующей глубокой переработкой. В данной работе приведены основные результаты определения хемосорбционной емкости отработанных никель-содержащих катализаторов (никель-хромового гидрирования и K-905D2 паровоздушной конверсии метана) по оксидам азота (II, IV). В статических условиях [5] процесс хемосорбции NO_x отработанными никель-содержащими катализаторами изучали объемным методом на установке, представленной на рисунке.

В колбу 1 загружалось 10 таблеток отработанного никель-хромового катализатора массой ≈ 2,71 г (45,5 масс. % NiO) и суммарным объемом ≈ 0,37 мл, или 4 гранулы отработанного катализатора K-905D2 массой ≈ 10,11 г (12,2 масс. % NiO) и суммарным объемом ≈ 3,72 мл.

Колба вакуумировалась до давления –0,8 атм, после чего подключалась к источнику NO_x с концентрацией 3,4 об. % и степенью окисленности 70 ÷ 80 % (остальное – воздух).

Трехходовой кран 4 переключался в положение определения поглощенного объема.

Плунжер шприца 7, предназначенного для определения поглощенного объема, предварительно натирался порошкообразным графитом.

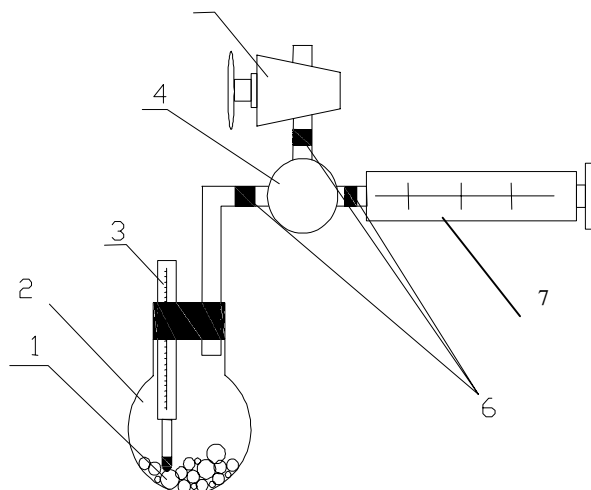


Рисунок – Установка для изучения сорбционной емкости отработанных катализаторов: 1 – катализатор; 2 – колба (полный объем 98,6 мл); 3 – термометр; 4 – 3-х ходовой кран; 5 – отсекающий кран; 6 – соединительные муфты; 7 – шприц.

При температуре $20 \pm 0,5$ °С максимальное количество поглощенного газа катализаторами ($V_{\text{погл}}^{\text{max}}$), определенное как среднее арифметическое значение 3-х параллельных экспериментов, составляет: для никель-хромового – 22,5 мл, а для К-905D2 – 18,9 мл.

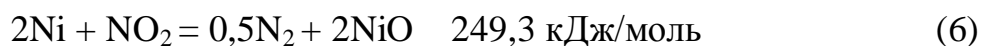
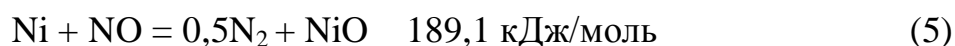
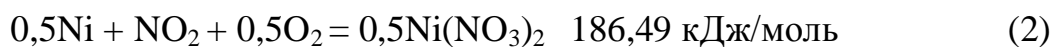
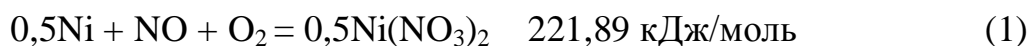
Из результатов исследований физико-химического состава никель-хромового катализатора после хемосорбции им оксидов азота (II, IV) [6] следует, что суммарная доля термодинамически запрещенных реакций (1) ÷ (4) не превышает 8 %, а реакций (5) и (6) – не менее 92 %.

Учитывая, как минимум, 2-кратное уменьшение поглощенного объема по реакциям (5) и (6) (на 1 моль поглощенного NO_2 или NO образуется 0,5 моль N_2), наибольшее количество поглощенных оксидов азота в пересчете на NO_2 , рассчитанное по формуле:

$$M_{\text{max}}^{\text{погл}} = \frac{V_{\text{погл}}^{\text{max}} \cdot 2 \cdot 46}{1000 \cdot 22,4},$$

составляет: для никель-хромового катализатора 0,093 г, для К-905D2 – 0,075г.

Для реакций (1) – (6) $-\Delta G^0_{298}$, равна:



Начальный объем пор катализаторов составлял для никель-хромового 193 мм³/г и для К-905D2 – 235 мм³/г.

Исходя из этого, при начальной концентрации оксидов азота в газе 3,4 об. % и предполагая полное заполнение пор катализаторов исходным нитрозным газом, количество оксидов азота в порах катализаторов, в пересчете на NO₂, составляет для никель-хромового катализатора 3,65·10⁻⁵ г и 1,66·10⁻⁴ г для катализатора К-905D2.

Эти величины можно принять как адсорбционную емкость катализаторов по NO_x, в пересчете на NO₂. Тогда хемосорбционная емкость, которая рассчитана как разница между полной емкостью и адсорбционной, составит: для никель-хромового катализатора 0,09296 г или 0,0343 г NO₂ на г катализатора, а для К-905D-2 – 0,07483 г или 0,00741 г NO₂ на г катализатора. Хемосорбционная емкость, отнесенная к количеству Ni, находящегося в образцах этих катализаторов практически одинакова и, соответственно, составляет: 0,09594 и 0,09317 г NO₂ на 1 г Ni.

Выводы.

Приведенные результаты исследований и расчетов свидетельствуют о практически одинаковой хемосорбционной емкости катализаторов по оксидам азота, которая приходится на единицу массы никеля, находящегося в катализаторе. Полученные данные могут быть использованы при расчете хемосорберов для очистки газов от оксидов азота.

Список литературы: 1. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды: учебн. для ВУЗов / А.И. Родионов, М.К. Клушин. – М.: Химия, 1989. – 512 с. 2. Атрощенко В.И. Технология азотной кислоты / В.И. Атрощенко, С.И. Каргин. – М.: Химия, 1970. – 495 с. 3. Суворин А.В. Экстракция никеля и кальция при хемосорбции оксидов азота модельными водными суспензиями Ni – NiO – CaO / А.В. Суворин // Интегровані технології та енергозбереження. – 2008. – № 3. – С. 102 – 109. 4. Атрощенко В.И. Технология связанного азота / [В.И. Атрощенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин и др.]. – К.: Вища школа. – 1985. – 327 с. 5. Романков Г.П. Непрерывная адсорбция паров и газов / Г.П. Романков, В.Н. Лепилин. – М.: Химия. – 1968. – 267 с. 6. Суворин В.А. Физико-химическая характеристика продукта хемосорбции оксидов азота (II, IV) отработанным никель-хромовым катализатором / [В.А. Суворин, В.И. Созонтов, В.В. Казаков и др.] // Вісник СНУ ім. В. Даля. – 2012. – № 17 (188). – С. 48 – 54.

Поступила в редколлегию 20.09.2013

УДК 546.74+661.874

Хемосорбционная емкость отработанных никель-содержащих катализаторов по оксидам азота (II, IV) / В.А. СУВОРИН, В.В. КАЗАКОВ, А.Д. ДОЦЕНКО, А.В. СУВОРИН // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 147 – 147. –Бібліогр.: 6 назв.

У статті представлені результати визначення в статичних умовах хемосорбційної ємності відпрацьованих нікельвмісних катализаторів за оксидами нітрогену (II, IV). Встановлено, що в умовах, наближених до нормальних, питома хемосорбційна ємність складає $94,56 \pm 1,38$ мг NO₂ на 1 г Ni катализатора.

Ключові слова: оксиди нітрогену (II, IV), відпрацьовані катализатори, хемосорбційна ємність.

The article presents the results of research in static chemisorptions of the container of used nickel-containing catalysts for nitrogen oxides (II, IV). Found that in the conditions close to normal, the specific chemisorptions capacity is $94,56 \pm 1,38$ mg per 1 g of NO₂ Ni catalyst.

Keywords: nitrogen oxides (II, IV), spent catalysts, chemisorptions capacitance.