

А.В. СУВОРИН, докт. техн. наук, доц., ТИ ВНУ им. В. Даля,
Северодонецк,
В.А. ЛОБОЙКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
А.Г. ШУТИНСКИЙ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
В.А. СУВОРИН, ЧАО «Северодонецкий ОРГХИМ», Северодонецк

ВЛИЯНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ОТРАБОТАННЫМИ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

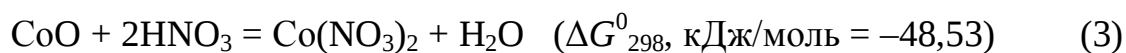
Приведены результаты исследований влияния концентрации азотной кислоты на состав продуктов ее взаимодействия с металлическим кобальтом в интервале температур 20 – 25 °С. Установлены интервалы концентраций азотной кислоты, при которых в качестве побочных продуктов взаимодействия преимущественно образуются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

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

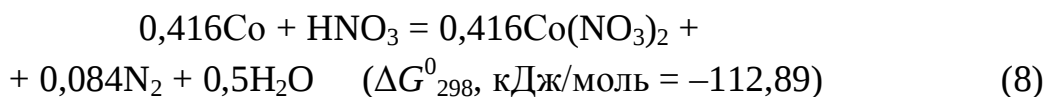
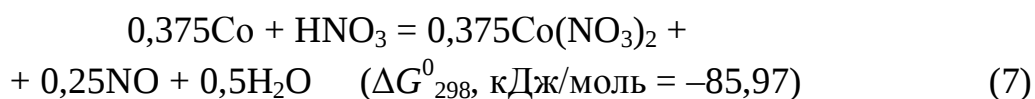
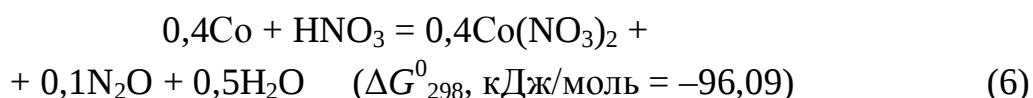
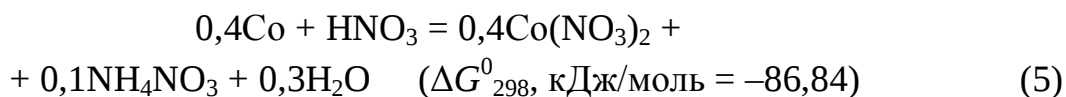
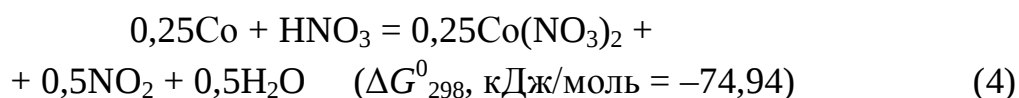
Введение. Совмещенный процесс хемосорбции оксидов азота NO и NO₂ из их смеси с воздухом и экстракции металлов из катализатора в водный раствор, находящийся в контакте с отработанным катализатором и являющийся одновременно хемосорбентом и экстрагентом, лежит в основе разрабатываемой ресурсосберегающей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

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

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



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



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

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

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

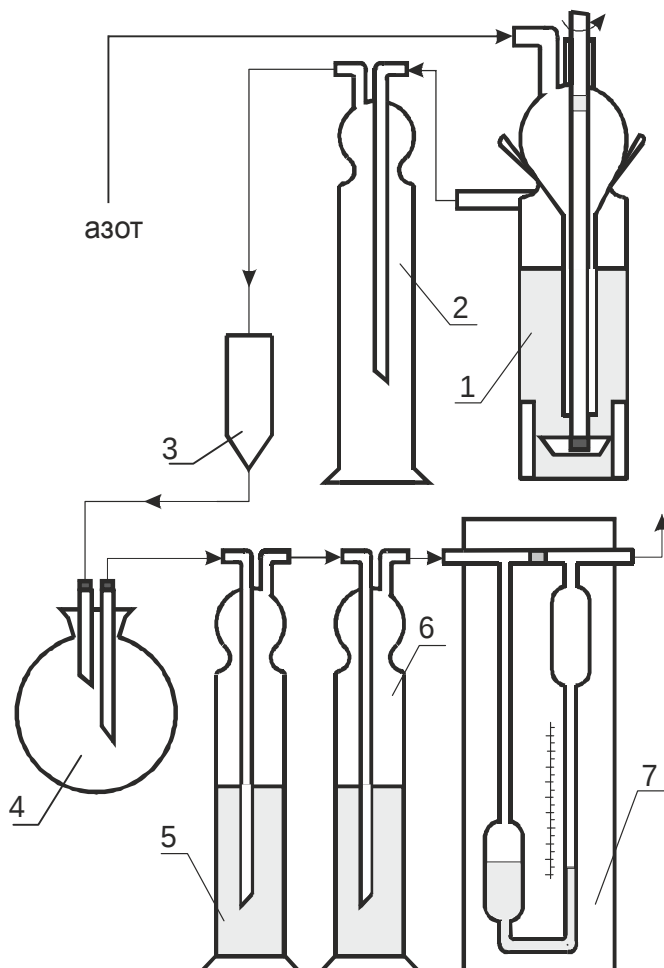


Рис. 1 – Схема экспериментальной установки: 1 – реактор-растворитель с полый самовсасывающей мешалкой; 2 – каплеуловитель; 3 – осушитель (хлоркальциевая трубка); 4 – проботборная колба; 5, 6 – емкости для санитарной очистки газа; 7 – расходомер.

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

Суспензии были приготовлены из 0,4 дм³ кислоты соответствующей

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Результаты расчетов представлены зависимостями на рис. 2.

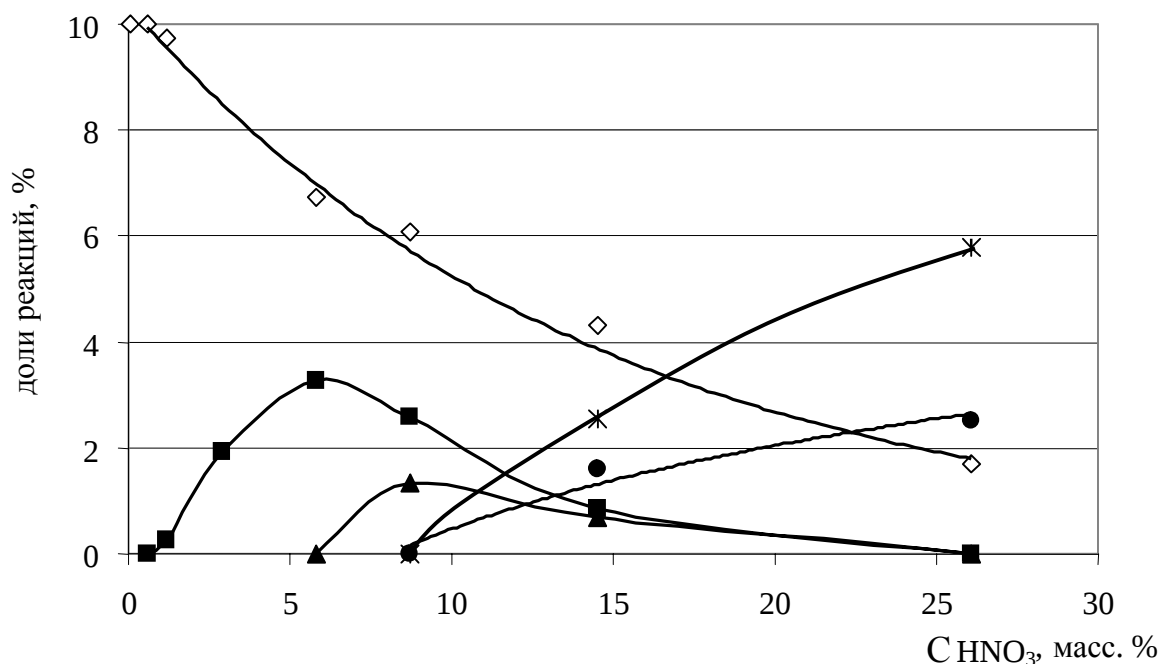


Рис. 2 – Зависимость доли реакций образования побочных продуктов взаимодействия Co с азотной кислотой от ее концентрации: побочные продукты: $\diamond$ – NH_4NO_3 ; $\blacksquare$ – N_2 ; $\blacktriangle$ – N_2O ; $\bullet$ – NO ; $*$ – NO_2 .

Выводы.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

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

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

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

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

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

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

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

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