

А.М. БУТЕНКО, канд. техн. наук, *М.В. КРЯЖЕВА*, канд. техн. наук,
А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук,
С.Е. ОТВОДЕНКО, канд. техн. наук, НТУ “ХПИ”

КІНЕТИКА ВИЩОЛОЧЕННЯ СПОЛУК МАГНІЮ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ АНП

Наведені результати досліджень процесу регенерації каталізатора АНП шляхом вищолочення сполук магнію за допомогою екологічно м'якого екстрагента – розчину хлориду амонію при 298, 318, 333, 363 К. Показано, що найбільша швидкість вищолочення сполук магнію спостерігається при 363 К, при цьому уявна енергія активації становить 25.1 КДж/моль, що вказує на дифузійний характер екстракції.

In paper the outcomes of researches of process of regeneration of the silver catalyst are reduced by leaching junctions of magnesium with the help ecologically of soft extragent - solution of chloride of ammonium at 298, 318, 333, 363 K. Is shown, that the greatest velocity of leaching is observed at 363 K, thus the apparent critical increment of energy makes 25.1 kDg/mol, that specifies diffusion character of extraction.

Одержання формальдегіду, одного з багатотоннажних продуктів органічного синтезу, здійснюють, головним чином, на каталізаторах типу АНП (аргентум нанесений на пемзу). Але з урахуванням того, що Україна не має власних родовищ, як аргентуму, так і пемзи, виникає питання про регенерацію каталізатора з метою його повторного використання.

Однак аналіз робіт [1 – 3] приводе до висновку, що регенерація каталізаторів АНП пов'язана із значними енерговитратами, а також, у більшості випадків, із застосуванням екологічно жорстких реагентів. Так в [1] повідомляється, що при регенерації каталізатора АНП з метою видалення відкладень карбону його прожарюють протягом п'яти годин при 923 К, а потім обробляють розчином хлоридної кислоти для видалення домішок, в основному сполук натрію, калію, кальцію, магнію та феруму, привнесених у процесі експлуатації каталізатора. Згідно із способом [2] з тією ж метою заздалегідь прожарений каталізатор обробляють розчином оцтової кислоти, яка також є не менш екологічно жорстким реагентом, тому що гранично допустима концентрація обох кислот у виробничих приміщеннях не повинна перевищувати 5 мг/м³.

Вказані сполуки, і зокрема сполуки магнію, що осідають на поверхні каталізатора АНП в процесі його експлуатації, хоча і не отруюють його активні центри, подібно сполукам феруму, однак механічно блокують поверхню каталізатора, що приймає участь у каталізі. Тому при регенерації каталізатора АНП ці сполуки необхідно видаляти.

Найбільш екологічно м'яким та дешевим екстрагентом для видалення вказаних вище сполук могла б бути вода, однак, як показують досліди, проведені авторами, для повного видалення сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП потрібно досить багато часу. Навіть при 363 К ступень вищолочення сполук магнію при регенерації каталізатора АНП складає всього 64 % впродовж навіть п'ятигодинної обробки (рис. 1).

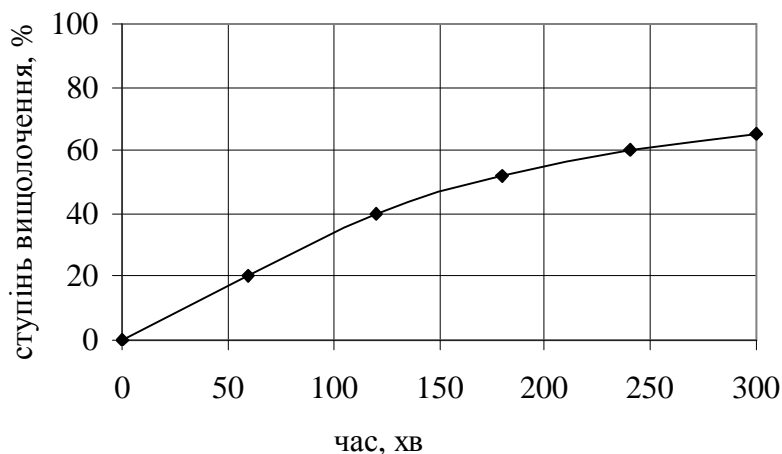


Рис. 1. Кінетична крива вищолочення сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП водою при 363 К

Тому метою даної роботи є розробка технології вищолочення сполук магнію за допомогою екологічно м'якого і водночас дешевого екстрагента. Як показує аналіз літературних даних, одним із можливих представників такого роду сполук може бути хлорид амонію. Достоїнством даного екстрагента є також те, що після закінчення процесу вищолочення хлорид амонію не залишається в каталізаторі, а легко видаляється з нього вже при 610 К в результаті процесу сублімації.

Як показує елементний аналіз зразків щойновиготовленого і відпрацьованого каталізаторів АНП, з одного боку, і здатність хоча б за досить значний проміжок часу вимиватися водою, з іншого боку, найбільш імовірно, що такою сполукою магнію є його оксид.

Оскільки швидкість вищолочення привнесених у процесі експлуатації домішок залежить від багатьох факторів, зокрема від температури та концентрації реагентів, і включає в собі такі основні стадії як транспорт екстрагента до поверхні каталізатора, взаємодію екстрагента з речовиною, що екстрагується і відвід продуктів, що вже утворилися в об'єм розчину, то однією з основних задач вивчення процесу екстрагування домішок, чи як його ще називають процесу вищолочення, автори бачили у визначенні кінетичних параметрів – константи швидкості та уявної енергії активації процесу екстракції сполук магнію, а також у визначенні оптимального часу вищолочення домішок магнію при регенерації каталізатора АНП.

Ступінь вищолочення домішок сполук магнію визначали за результатами мас-спектрометричних досліджень зразків каталізатора АНП, що підлягали регенерації.

Для вивчення характеру вищолочення сполук магнію використовували розчин хлориду амонію з молярною концентрацією еквівалента 2 моль/л. Екстрагування домішок проводили з наважок відпрацьованого каталізатора АНП масою 1 г. Для цього зразки каталізаторів вміщували в попередньо термостатовані склянки з кварцового скла, у які заливали екстрагент об'ємом 50 мл. Перемішування здійснювали за допомогою лопатевої мішалки теж із кварцового скла. Швидкість перемішування підтримували постійною на кожному етапі процесу екстрагування, котрий продовжували до повного вищолочення сполук магнію з каталізатора АНП.

Ізотермічні залежності ступеня вищолочення сполук магнію з каталізатора АНП від часу екстрагування в інтервалі 298 – 363К (рис. 2) ілюструють, що:

а) характер кривих принципово не відрізняється для всіх досліджуваних температур, особливо на початковій стадії процесу екстрагування (до 10 хвилин);

б) максимальна швидкість вищолочення сполук магнію спостерігається при 363 К; в) час повного вищолочення при 363К складає 45 хвилин; г) вище 318 К швидкість вищолочення згодом має тенденцію до зменшення, за винятком початкової ділянки.

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити припущення, що процес вищолочення на початковому етапі (особливо нижче 318 К) протікає в змішаному дифузійно-кінетичному режимі, а потім має тенденцію до переходу в переважно дифузійну область [4].

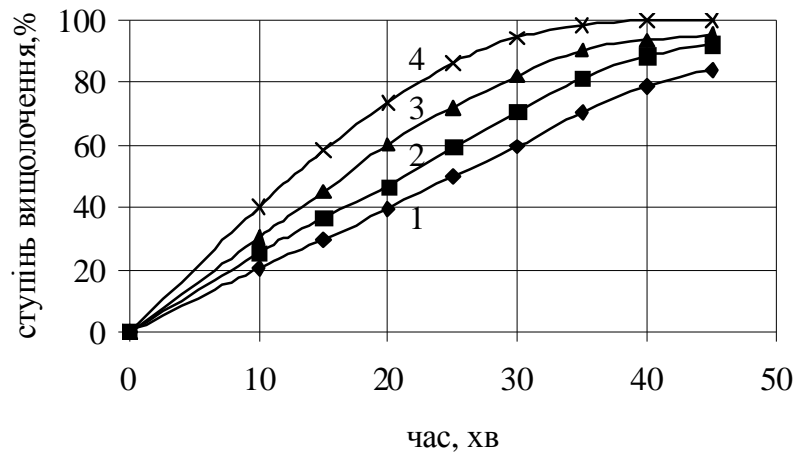


Рис. 2. Кінетичні криві вищолочення сполук магнію із зразків відпрацьованого каталізатора АНП при:
1) 298; 2) 318; 3) 333; 4) 363 К.

Для кількісного підтвердження висунутих припущень авторами була проведена обробка кінетичних залежностей з метою оцінки уявної енергії активації процесу. В табл. 1 приведені отримані дані.

Таблица 1

Кінетичні параметри процесу вищолочення сполук магнію

Температура	298 К	318 К	333 К	363К
Константа швидкості процесу, $k \text{ c}^{-1}$	6.5	9.5	13.2	40.1
Уявна енергія активації процесу, кДж/моль	25.1			

Відомо, що значення енергії активації є одним з кількісних ознак характеру перебігу процесу в тій або іншій області. Добуті результати підтверджують припущення про тенденцію переходу процесу в дифузійну область по мірі збільшення часу і температури вищолочення.

Математична модель. Для більш імовірного підтвердження перебігу процесу вищолочення сполук магнію в дифузійній області автори використовували узагальнене кінетичне рівняння виду [5]:

$$c_i = c_i^0 (1 - \exp(-a_i t)), \quad (1)$$

де c_i – концентрація речовини, що вищолочується в розчині; c_i^0 – концентрація цієї речовини в каталізаторі, якій регенерують; a_i – константа, що враховує особливості дифузії екстрагенту.

Подібні моделі процесів вищолочення хоча і дещо ідеалізують його, але все ж таки з достатньою точністю дозволяють змоделювати його. Про це свідчать результати робіт [5, 6].

У зв'язку з тим, що в рівнянні (1) відношення c_i / c_i^0 є величиною еквівалентною ступеню вищолочення η , автори використовували вищезазначену модель вищолочення для опису процесу екстрагування сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП. Для цього експериментальні дані були піддані математичному аналізу, що дало змогу визначити значимі коефіцієнти моделей (коефіцієнт кореляції $R > 0,9$) (см. табл. 2).

Таблиця 2

Результати математичного аналізу кінетичних кривих вищолочення сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП

Температура, К	Константа, яка враховує особливості дифузії екстрагенту, α_t	R
298	0,0045	0,999
318	0,0122	0,998
333	0,0286	0,996
363	0,0479	0,995

Проведені розрахунки дозволили одержати теоретично-експериментальну модель переходу сполук магнію в розчин у залежності від часу вищолочення. Розрахункові криві вищолочення сполук магнію, побудовані у відповідності з рівнянням (1), співпадають з експериментальними даними (рис. 3).

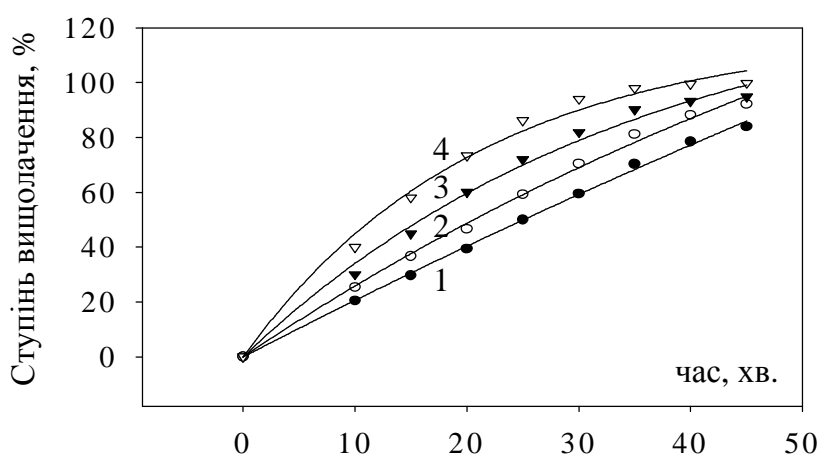


Рис. 3. Порівняння модельних кінетичних кривих з експериментальними результатами вищолочення сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП при:
1) 298 ; 2) 318; 3) 333; 4) 363 К.

Висновки. На підставі теоретико-експериментальних даних можна зробити висновок про те, що процес вищолочення сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП узгоджується з припущенням про те, що цей процес дуже близький до процесів ідеального змішання. Це приводить до однозначного висновку про дифузійний характер досліджуваного процесу.

У результаті вивчення кінетики вищолочення сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП встановлено, що на початковому етапі процес дійсно протікає в змішаному дифузійно-кінетичному режимі, а потім має тенденцію до переходу в дифузійну область. Математична модель процесу вищолочення, якій лімітується зовнішньою дифузією, задовільно описує кінетику екстракції сполук магнію з відпрацьованого каталізатора АНП.

Список літератури: 1. *Огородников С.К.* Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. – 280 с. 2. *Попов Н.С., Казаков В.В., Роменский А.В., Попик И.В.* Восстановление каталитической активности отработанных катализаторов “серебро на пемзе” // Укркатализ – II: II Украинская научно-техническая конференция по катализу. Северодонецк, 2000. – Северодонецк, 2000. – С. 32 – 34. 3. *Бутенко А.М., Савенков А.С., Лисогор О.С., Кряжева М.В.* Хімічна регенерація срібного каталізатора окиснення метанолу в метаналь // Хімічна промисловість України, 2001. – № 1. – С. 41 – 45. 4. *Романков П.Г., Курочкина М.И.* Общие основы химической технологии. – Л.: Химия, 1977. – 504 с. 5. *Демидов А.И., Красовицкая О.А.* Кинетика выщелачивания соединений никеля из отработанных электродов никель-железных аккумуляторов в аммиачных растворах. // ЖПХ. – 2001. – № 74, Вып. 5. – С. 717 – 721. 6. *Буланов В.Я., Н.А., Залазинский Г.Г., Волкова П.И.* Гидрометаллургия железных порошков. – М.: Наука, 1984. – 219 с.

Поступила в редколлегию 15.04.08

УДК 666.946.1:666.9.015.66

Г.М. ШАБАНОВА, докт. техн. наук,
В.В. ТАРАНЕНКОВА, канд. техн. наук, **В.В. ДЕЙНЕКА**,
Н.С. ЦАПКО, аспирант, НТУ «ХП»

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НЕОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЕЦІАЛЬНОГО БАРІЄВОГО ЦЕМЕНТУ

У статті наведені результати досліджень впливу добавок неорганічного походження на фізико-механічні властивості спеціального барійвмісного цементу. Підібрано ефективну комплексну добавку, що уповільнює термін тужавіння і сприяє зміцненню цементного каменя на ранніх термінах його тверднення.