

УДК 54.44.677.042.62

Гринь Г.И., Дейнека Д.Н., Козуб П.А., Лавренко А.А., Бондаренко Л.Н.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ $\text{CaCl}_2 - \text{MgO}$

В настоящее время существуют различные методы улавливания металлов платиновой группы теряемых в производстве азотной кислоты. Из них наиболее распространенными являются: использование сеток из сплавов палладия и золота, установка стекловолокна на выходе из контактного аппарата, применение различных адсорбентов [1]. Наиболее эффективным из вышеперечисленных методов является использования адсорбента, обеспечивающего высокую степень улавливания платиноидов и достаточно дешевого [2,3].

Ранее [4] отмечалось, что наилучшими сорбционными способностями по отношению к металлам платиновой группы обладают оксиды щелочноземельных металлов. Кроме того, в работе [3] отмечалась дешевизна и простота использования доломита, используемого в качестве исходного сырья для приготовления адсорбента.

С другой стороны, для приготовления поглотительной массы с целью её дальнейшего формования в виде гранул используются водные растворы хлоридов кальция и магния. Основная роль таких растворов – это образование прочностной структуры адсорбента [5].

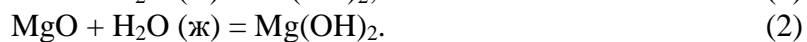
Поэтому, в данной работе рассматриваются системы $\text{CaO} - \text{MgCl}_2$ и $\text{MgO} - \text{CaCl}_2$.

Основной задачей данной работы является определение возможных путей протекания реакций с участием оксидов и хлоридов кальция и магния, оценка вероятности образования новых соединений этих металлов и выяснения различия в химизме процесса приготовления адсорбента с использованием хлорида кальция и магния.

Для оценки возможности протекания реакций был выбран изобарно-изотермический потенциал ΔG_T^0 , методика расчета которого приведена в литературе [6].

Приготовление и использование адсорбента можно разбить на три этапа: приготовление (298–400 К), прокаливание (400–1200 К) и эксплуатацию ($T = 1200-1300$ К). Для удобства представления термодинамики химических взаимодействий происходящих в системе $\text{CaCl}_2 - \text{MgO}$ на различных стадиях, весь расчет был разбит на вышеперечисленные этапы.

При смешивании прокаленного доломита с водным раствором хлористого кальция или магния, интенсивно протекают реакции гидратации оксидов кальция и магния с большим выделением тепла:



Причем реакция (1) образования гидроксида кальция протекает значительно быстрее и с большим выделением тепла (см. табл.), а согласно реакции:



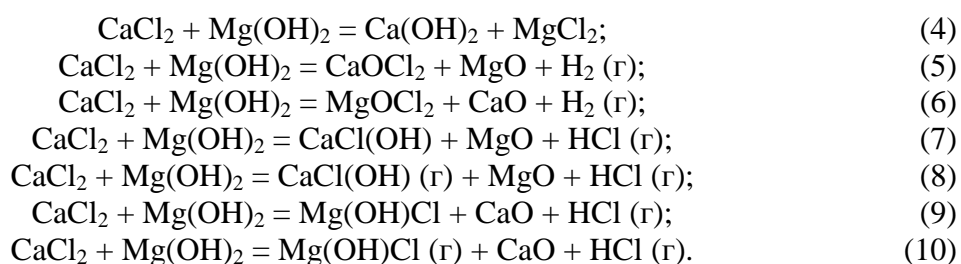
даже в случае образования гидроксида магния по реакции (2), он, взаимодействуя с оксидом кальция, способствует образованию гидроксида последнего. Поэтому, с точки зрения термодинамики, образование гидроксида магния возможно только после полной гидратации всего оксида кальция. Именно этим явлением объясняется снижение прочности адсорбента при его просушивании. Данный факт необходимо учитывать при

определении оптимального времени необходимого для достижения полного формирования прочностной структуры адсорбента.

Таблица – Значение ΔG_T^0 реакций протекающих в системе $\text{CaCl}_2 - \text{MgO}$ (кДж)

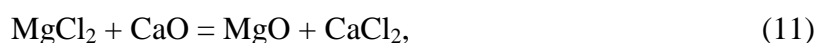
№ реакции	Температура, К					
	298	400	600	800	1000	1200
(1)	- 56,86	- 53,90	-	-	-	-
(2)	- 27,75	- 23,27	-	-	-	-
(3)	- 29,61	- 30,63	- 32,96	- 35,02	-	-
(4)	90,25	89,95	88,72	87,48	-	-
(5)	332,60	318,88	292,35	267,26	-	-
(6)	315,93	260,95	153,24	46,86	-	-
(7)	153,36	139,47	112,72	87,10	-	-
(8)	381,63	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	-	-
(17)	35,86	20,44	- 8,97	- 36,76	- 62,51	- 85,95
(18)	65,47	51,06	23,99	- 1,74	- 26,41	- 50,22
(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

Однако следует заметить, что наряду с реакцией (3) возможно параллельное протекание реакций с участием хлорида кальция:



Как видно из таблицы, протекание этих реакций термодинамически маловероятно, а, следовательно, гидроксид магния проявляет инертность по отношению к хлориду кальция и является лишь донором гидроксильной группы для свободного оксида кальция по реакции (3) при приготовлении адсорбента.

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 поглоти-

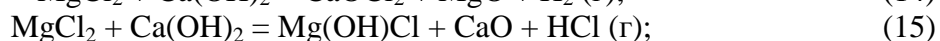
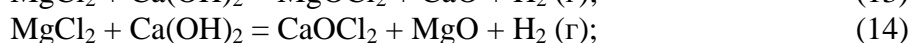
тельной массы, в дальнейших реакциях принимает участие уже хлорид кальция. Следует также заметить, что за счет протекания реакции (11) происходит нежелательное снижение свободного оксида кальция в массе адсорбента, что, в свою очередь, может приводить к снижению степени улавливания. Однако, с другой стороны, увеличение содержания оксида магния может оказать положительное влияние на устойчивость самого адсорбента на воздухе. Дело в том, что образовавшийся гидроксид кальция по реакции (1) 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 возможно будет оказывать обратное влияние.

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

Наряду с реакцией (11) 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:



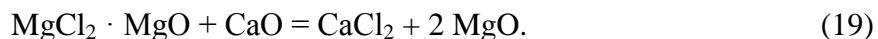
Тот факт, что протекание реакций (13–16) в исследуемом интервале температур термодинамически маловероятно, может служить косвенным доказательством того, что при использовании хлорида магния, последний вступает во взаимодействие, в основном, по реакциям (11) и (12).

Таким образом, на стадии приготовления адсорбента в системе $\text{CaCl}_2 - \text{MgO}$ возможно наличие только гидроксидов кальция и магния и $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{MgCl}_2$, а также хлорида кальция, который присутствует в массе в виде три гидроксихлорида кальция.

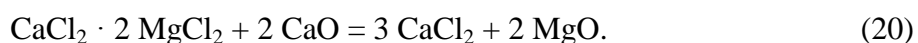
При прокаливании адсорбента протекают реакции дегидратации гидроксидов магния и кальция при 530 и 790 К, соответственно:



В статье [7] говорилось о термодинамической устойчивости оксихлорида магния в интервале 298–1300 К в системе $\text{MgO} - \text{MgCl}_2$. Однако, 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 (19) и (20) можно сделать вывод о том, что инициатором разложения является сам оксид кальция, который образуется в результате реакции дегидратации, см. реакцию (18).

Таким образом, в ходе работы было установлено, что 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. Основное же отличие состоит только в изменении процентного соотношения оксида магния и оксида кальция, что в свою очередь приводит к получению адсорбента с различными физико-химическими свойствами. Также было доказано, что оксид магния не участвует в формировании прочностной структуры адсорбента, а способен лишь повышать устойчивость адсорбента на воздухе при его хранении и эксплуатации.

Литература

1. Уменьшение потерь платиноидных катализаторов в технологии связанного азота // Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / Под ред. А.Я. Лобойко. – Харьков, 1993. С. 75–90.
2. Караваев М.М. и др. Исследование процесса улавливания платины массой на основе карбонатов кальция. – М.: Хим. промышленность. 1975. № 2. С. 116–117.
3. Лавренко А.А., Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А. Термографический анализ адсорбента для улавливания платины // Вестник Национального технического университета «Харьковского политехнического института». Сборник научных трудов. Тематический выпуск: Химия, химические технологии и экология. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2004. № 14. С. 101–106.
4. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А., Лавренко А.А. Термодинамическое обоснование возможности использования щелочноземельных металлов для улавливания платины // Вестник Национального технического университета «Харьковского политехнического института». Сборник научных трудов. Тематический выпуск: Химия, химические технологии и экология. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2006. № 11. С. 52–56.
5. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А., Лавренко А.А. Изучение влияния хлорида кальция на физико-химические свойства адсорбента // Труды конференции. Экологический мониторинг промышленных предприятий и его законодательное и материальное обеспечение. – Киев: Общество «Знание». 2006. С. 11–12.
6. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия. 1975. 200 с.
7. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А., Лавренко А.А. Термодинамические исследования системы $MgO - MgCl_2$ // Вестник Национального технического университета «Харьковского политехнического института». Сборник научных трудов. Тематический выпуск: Химия, химические технологии и экология. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2006. № 13. С. 31–35.

УДК 54.44.677.042.62

Гринь Г.И., Дейнека Д.М., Козуб П.А., Лавренко А.О., Бондаренко Л.Н.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ $CaCl_2 - MgO$

У роботі розглянуто систему $CaCl_2 - MgO$, проведено термодинамічний розрахунок можливих реакцій за участю сполук магнію та кальцію в інтервалі температур 298–1200 К. Доведено, що при використанні хлориду магнію або хлориду кальцію як розчинів для приготування маси, склад адсорбенту буде однаковим. Встановлено, що наявність оксиду магнію в адсорбенті сприяє його стійкості при сушінні та зберіганні.