DOI: https://doi.org/10.32839/2304-5809/2019-4-68-2 УДК 66.097.3:546.9

Гринь Г.И., Хильченко Г.С., Трофименко Д.А., Дейнека Д.Н., Авина С.И.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ АДСОРБЕНТА С МЕТАЛЛАМИ КАТАЛИЗАТОРНОЙ СЕТКИ

Аннотация. Проанализированы взаимодействия компонентов адсорбента с металлами каталитической сетки. Исследованный термодинамический анализ взаимодействия оксидов кальция и магния с соединениями платины, палладия и родия. Показано, что при взаимодействии с оксидами платины, с оксидами щелочноземельных металлов, наиболее вероятно образование 2MgO PtO<sub>2</sub>, 4CaO PtO<sub>2</sub>, 4BaO 4PtO<sub>2</sub>. Установлено, что адсорбент на основе оксида Са и Mg улавливает твердые частицы и газообразные оксиды платины с образованием 2MgO 2PtO<sub>2</sub>, 4CaO 4PtO<sub>2</sub>. Установлено возможность использования адсорбента для улавливании не только оксидов платины и палладия, но и оксида родия. В работе выбран алгоритм расчета и предложены методики для определения стандартных термодинамических характеристик сложных оксидных соединений кальция и магния с благородными металлами. Проведенные исследования позволили установить эффективность использования оксидных щелочноземельных металлов и наметить дальнейшие пути проведения исследований.

Ключевые слова: родий, палладий, платина, катализаторная сетка, термодинамика.

Gryn Grigoriy, Khylchenko Halina, Trofymenko Daniil,
Deineka Dmitriy, Avina Svetlana
Kharkiv National University «Kharkiv Polytechnic Institute»

## INTERACTION OF ADSORBENT COMPONENTS WITH CATALYST NET METAL METALS

Summary. The world level of use of platinum metals increases every year, and the average increase in their production decreases. Platinum, palladium and rhodium are widely used in various industries, including chemical, as catalysts for technological processes. Creating a new adsorbent will reduce the irretrievable loss of the catalyst in the production of nitric acid, simplify their further processing and return to the production process cycle. Co-operating of components of adsorbent is analysed with the metals of catalytic net. Investigational thermodynamics analysis of cooperation of oxides of calcium and magnesium with connections of platinum, palladium and rhodium. It is shown that at co-operating with the oxides of platinum, with the oxides of щелочноземельных metals, education is most credible 2MgO • PtO<sub>2</sub>, 4CaO • PtO<sub>2</sub>, 4BaO • 4PtO<sub>2</sub>. It is set that an adsorbent on the basis of oxide of Ca and Mg catches particulate matters and gaseous oxides of platinum with education 2MgO • 2PtO<sub>2</sub>, 4CaO • 4PtO<sub>2</sub>. Possibility of the use of adsorbent is set for catching of not only oxides of platinum and palladium but also oxide of rhodium. The algorithm of calculation is inprocess chosen and methodologies of дл determination of standard thermodynamics descriptions of difficult oxide connections of calcium and magnesium offer with noble metals. For capturing platinoids lost by catalyst nets in the production of nitric acid, the use of adsorbents based on oxides of alkaline earth metals, which allow the capture of lost particles not only mechanically, but also due to the chemical binding of platinoids to complex stable compounds, is most appropriate. Thus, further research should be directed to the development of technology for the preparation of an adsorbent based on oxides of alkaline earth metals. The conducted studies allowed to establish the effectiveness of the use of oxide alkaline earth metals and outline further ways to conduct research.

Keywords: rhodium, palladium, platinum, catalyst grid, thermodynamics.

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

Из-за отсутствия на Украине месторождений платиновых металлов для нужд химической промышленности их приходится закупать за рубежом. Создание нового адсорбента позволит снизить безвозвратные потери катализатора в производстве азотной кислоты, упростить их дальнейшую переработку и вернуть в производственный технологический цикл. Физико-химические свойства многокомпонентных систем, включающих оксиды щелочно-зе-

мельных металлов, практически полностью отсутствуют в литературе, поэтому изучение химизма и свойств многокомпонентных систем, содержащих хлориды и оксиды щелочноземельных металлов, а также их влияние на процессы сорбции платиноидов, имеет актуальное научное и практическое значение и позволит разработать технологию приготовления адсорбента для улавливания металлов платиновой группы в производстве азотной кислоты и распространить полученные закономерности на другие технологии.

Анализ последних исследований и публикаций. Любое каталитическое превращение нередко сопровождается процессами изменения морфологии поверхности металлических катализаторов (каталитической эрозией). Существенное изменение структу ры катализатора происходит и в процессе окисления аммиака [12].

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 [3; 13].

Так в работе [11] 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 уравновешивание 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 [11].

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.

Большое количество исследований было проведено по изучению поверхности платиновых катализаторов.

В работе авторов [2] 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 [14] 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 [1], реакционноспособные газы способствуют выделению на поверхности катализатора реакционного тепла, что приводит к его локальному перегреву.

Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы. Изучение литературных и патентных источников, а также анализ отечественных и зарубежных способов улавливания металлов платиновой группы теряемых в производстве азотной кислоты, позволили определить основные направления разработки способа уменьшения безвозвратных потерь платины, палладия и родия.

Основываясь на анализе литературных источников, можно сделать вывод, что для улавливания платиноидов теряемых катализаторными сетками в производстве азотной кислоты, наиболее приемлемым является применение адсорбентов на основе оксидов щелочноземельных металлов, которые позволяют улавливать теряемые частицы не только механически, но и за счет химического связывания платиноидов в сложные устойчивые соединения. Таким образом, дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку технологии приготовления адсорбента на основе оксидов щелочноземельных металлов.

Цель статьи. Главной целью этой работы является проанализировать взаимодействие компонентов адсорбента с металлами каталитической сетки. Исследовать термодинамический анализ взаимодействия оксидов кальция и магния с соединениями платины, палладия и родия.

Изложение основного материала. Взаимодействия компонентов адсорбента с соединениями платины. 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 [4], 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. Ранее был сделан вывод о существовании наиболее термодинамически устойчивого оксида платины в условиях процесса неполного окисления аммиака (PtO<sub>2</sub>), который, при попадании на поверхность адсорбента, способен вступать во взаимодействие с оксидами щелочноземельных металлов по следующим реакциям [5]:

$$2 \text{ MgO} + \text{PtO}_2 = 2 \text{ MgO} \cdot \text{PtO}_2; \tag{1}$$

$$2 \text{ MgO} + \text{PtO}_2 (\Gamma) = 2 \text{ MgO} \cdot \text{PtO}_2; \tag{2}$$

$$2 \text{ CaO} + 3 \text{ PtO}_2 = 2 \text{CaO} \cdot 3 \text{PtO}_2;$$
 (3)

$$2 \text{ CaO} + 3 \text{ PtO}_2 (\Gamma) = 2 \text{CaO} \cdot 3 \text{PtO}_2;$$
 (4)

$$4 \operatorname{CaO} + \operatorname{PtO}_2 = 4 \operatorname{CaO} \cdot \operatorname{PtO}_2; \tag{5}$$

$$4 \operatorname{CaO} + \operatorname{PtO}_2(\Gamma) = 4 \operatorname{CaO} \cdot \operatorname{PtO2}; \tag{6}$$

$$BaO + PtO_2 = BaO \cdot PtO_2; \tag{7}$$

$$BaO + PtO_2(\Gamma) = BaO \cdot PtO_2; \tag{8}$$

$$4BaO + PtO_2 = 4 BaO \cdot PtO_2; \tag{9}$$

$$4\text{BaO} + \text{PtO}_2(\Gamma) = 4 \text{ BaO} \cdot \text{PtO}_2. \tag{10}$$

Оценивая численные значения  $\Delta G_T^0$  (табл. 1), можно сделать вывод о том, что во II группе периодической системы (группе щелочноземельных ме-

ГЕХНІЧНІ НАУКИ

таллов) от магния к барию наблюдается повышение сорбщионных свойств этих оксидов по отношению к оксиду платины (IV). Правда, данное утверждение справедливо только с точки зрения термодинамики, для практического подтверждения необходимо проводить дополнительные исследования.

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 рассчитана термодинамика следующих реакций:

$$CaO + Pt2O3 = CaO \cdot Pt2O3; (11)$$

$$CaO + Pt2O3 (r) = CaO \cdot Pt2O3$$
 (12)

Как видно из табл. 1, при взаимодействии оксида платины с оксидами щелочноземельных металлов наиболее вероятно образование следующих соединений: 2 MgO · PtO<sub>2</sub>, 4 CaO · PtO<sub>2</sub>, 4 BaO · PtO<sub>2</sub>, причем при сорбции поверхностью адсорбента газообразных оксидов платины, вероятность образования этих соединений значительно возрастает.

Таким образом, были рассмотрены возможные пути взаимодействия адсорбента как с газовой, так и с твердой фазой платины. Было установлено, что адсорбент, изготовленный из оксидов кальция и магния, способен улавливать как твердые, так и газообразные оксиды платины и образовывать следующие соединения: 2 MgO · PtO<sub>2</sub>, 4 CaO · PtO<sub>2</sub>. Дополнительно была рассмотрена возможность использования других оксидов щелочноземельных металлов, таких как бария и стронция, и установлена эффективность их использования для приготовления адсорбента.

Взаимодействие компонентов адсорбента с соединениями палладия. Как и для случая с платиной, были рассмотрены все возможные реакции с участием оксидов шелочноземельных металлов и оксида палладия (II) [176]:

$$CaO + 3 PdO = CaO \cdot 3 PdO;$$
 (13)

$$CaO + 3 PdO (r) = CaO \cdot 3 PdO;$$
 (14)

$$SrO + 3 PdO = SrO \cdot 3 PdO;$$
 (15)

$$SrO + 3 PdO (r) = SrO \cdot 3 PdO;$$
 (16)

$$SrO + PdO = SrO \cdot PdO;$$
 (17)

$$SrO + PdO (r) = SrO \cdot PdO;$$
 (18)

$$SrO + PdO (r) = SrO \cdot PdO;$$

$$2 SrO + PdO = 2 SrO \cdot PdO;$$

$$(18)$$

$$2 \operatorname{SrO} + \operatorname{PdO} = 2 \operatorname{SrO} \cdot \operatorname{PdO}; \tag{19}$$
$$2 \operatorname{SrO} + \operatorname{PdO} (r) = 2 \operatorname{SrO} \cdot \operatorname{PdO}; \tag{20}$$

$$2 \text{ BaO} + \text{PdO} = 2 \text{ BaO} \cdot \text{PdO};$$
 (20)

$$2 \text{ BaO} + \text{PdO} \text{ (r)} = 2 \text{ BaO} \cdot \text{PdO};$$
 (22)

$$2 \text{ DaO} + \text{FuO} (1) - 2 \text{ DaO} + \text{FuO}, \qquad (22)$$

$$BaO + PdO = BaO \cdot PdO; (23)$$

$$BaO + PdO (r) = BaO \cdot PdO.$$
 (24)

Численные значения энергии Гиббса представленные в табл. 2, показывают, что при эксплуатации адсорбента в агрегате неполного

Таблица 1 Значение  $\Delta G_{\mathrm{T}}^{\,0}$  реакций взаимодействия компонентов адсорбента с оксидами платины (кДж)

No	Температура, К							
реакции	298	400	600	800	1000	1200		
(1)	- 39,59	- 40,05	- 40,95	- 41,86	- 42,76	- 43,66		
(2)	- 287,56	- 268,98	- 234,31	- 201,81	- 171,36	- 142,85		
(3)	- 96,77	- 99,27	- 104,17	- 109,08	- 113,98	- 118,88		
(4)	- 840,69	- 786,06	- 684,23	- 588,95	- 499,77	- 416,43		
(5)	- 148,79	- 150,74	- 154,57	- 158,40	- 162,23	- 166,06		
(6)	- 396,76	- 379,67	- 347,92	- 318,36	- 290,83	- 265,24		
(7)	- 48,82	- 50,22	- 52,96	- 55,71	- 58,45	- 61,19		
(8)	- 745,01	- 706,72	- 634,56	- 566,06	- 500,97	- 439,13		
(9)	- 72,10	- 71,93	- 71,61	- 71,28	- 70,95	- 70,62		
(10)	- 320,07	- 300,86	- 264,96	- 231,24	- 199,55	- 169,80		
(11)	- 364,71	- 364,29	- 363,46	- 362,64	- 361,81	- 360,98		
(12)	- 612,68	- 593,22	- 556,82	- 522,59	- 490,41	- 460,17		

Таблица 2 Значение  $\Delta G_0^0$  реакций взаимодействия компонентов адсорбента с оксидом палладия (кДж)

Nº	Температура, К							
реакции	298	400	600	800	1000	1200		
(13)	- 56,50	- 57,87	- 60,54	- 63,22	- 65,90	- 68,58		
(14)	- 1226,69	- 1164,08	- 1042,69	- 924,77	- 811,27	- 702,73		
(15)	- 80,70	- 81,00	- 81,60	- 82,19	- 82,79	- 83,39		
(16)	- 1250,88	- 1187,22	- 1063,74	- 943,74	- 828,16	- 717,54		
(17)	- 60,62	- 60,79	- 61,11	- 61,44	- 61,76	- 62,08		
(18)	- 450,68	- 429,53	- 388,49	- 348,62	- 310,22	- 273,47		
(19)	- 111,21	- 111,47	- 111,98	- 112,50	- 113,01	- 113,52		
(20)	- 501,27	- 480,21	- 439,36	- 399,68	- 361,47	- 324,91		
(21)	- 128,45	- 128,23	- 127,81	- 127,38	- 126,96	- 126,54		
(22)	- 518,51	- 496,97	- 455,19	- 414,57	- 375,42	- 337,92		
(23)	- 70,26	- 70,12	- 69,87	- 69,61	- 69,35	- 69,09		
(24)	- 460,32	- 438,86	- 397,25	- 356,79	- 317,81	- 280,48		

окисления аммиака наиболее вероятно образование следующих соединений: CaO • 3 PdO, 2 SrO • PdO, 2 BaO • PdO.

Таким образом, были рассмотрены возможные пути взаимодействия адсорбента как с газовой, так и с твердой фазой палладия и обоснована эффективность использования такого адсорбента для улавливания частиц палладия теряемых при использовании палладиевых сеток.

Взаимодействие компонентов адсорбента с соединениями родия. 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:

$$MgO + Rh2O3 = MgO \cdot Rh2O3; (25)$$

$$CaO + Rh2O3 = CaO \cdot Rh2O3; (26)$$

$$SrO + Rh2O3 = SrO \cdot Rh2O3; (27)$$

$$BaO + Rh_2O_3 = BaO \cdot Rh_2O_3. \tag{28}$$

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.

Вероятность протекания реакций (табл. 3) дает возможность предположить об эффективном использовании адсорбента для улавливания не только оксидов платины и палладия, но и оксида родия [5; 6].

Взаимодействие компонентов адсорбента с соединениями поливалентных металлов. При загрузке адсорбента в основной аппарат синтеза азотной кислоты предлагается использовать

корзины, изготовленные из высоколегированной стали 12Х18Н10Т. Учитывая условия протекания процесса и состав газовой смеси в реакторе, необходимо было провести термодинамический расчет реакций образования оксидов железа, никеля и хрома, а также нежелательных реакций взаимодействия этих оксидов с компонентами адсорбента [7; 8].

Были рассмотрены реакции образования различных оксидов металлов с участием кислорода (реакции 29 - 35) и паров воды (реакции (36 - 42).

$$4 \text{ Cr} + 3 \text{ O}_2 \text{ (r)} = 2 \text{ Cr}_2 \text{O}_3;$$
 (29)

$$Cr + O_2(r) = CrO_2; (30)$$

$$2 \text{ Cr} + 3 \text{ O}_2 \text{ (r)} = 2 \text{ CrO}_3;$$
 (31)

Fe + 0.5 
$$O_2(\Gamma)$$
 = FeO; (32)

3 Fe + 2 
$$O_2(\Gamma) = Fe_3O_4;$$
 (33)

4 Fe + 3 
$$O_2(\Gamma) = 2 \text{ Fe}_2 O_3;$$
 (34)

$$Ni + 0.5 O_2(\Gamma) = NiO;$$
 (35)

$$2 \text{ Cr} + 3 \text{ H}_2\text{O (r)} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2 \text{ (r)}; \tag{36}$$

$$Cr + 2 H_2 O (r) = Cr O_2 + 2 H_2 (r);$$
 (37)

$$Cr + 2H_2O(r) = CrO_2 + 2H_2(r);$$
 (37)

$$Cr + 3 H_2O (r) = CrO_3 + 3H_2 (r);$$
 (38)

$$Fe + H_2O(r) = FeO + H_2(r);$$
 (39)

3 Fe + 4 H<sub>2</sub>O (
$$\Gamma$$
) = Fe<sub>3</sub>O4 + 4H2 ( $\Gamma$ ); (40)

2 Fe + 
$$3H_2O(\Gamma) = Fe_2O_3 + 3H_2(\Gamma);$$
 (41)

$$N_1 + H_2O(\Gamma) = N_1O + H_2(\Gamma).$$
 (42)

Как видно из табл. 4, реакции с участием кислорода протекают интенсивней, чем те же реакции с участием паров воды, в то время как протекание некоторых термодинамически маловероятно (реакции 38, 42). Оценивая численные значения энергии Гиббса, можно сделать вывод, что наиболее термодинамически устойчивыми яв-

Таблица 3 Значение  $\Delta G_{\mathrm{T}}^{0}$  реакций взаимодействия компонентов адсорбента с оксидом родия (кДж)

№ реакции	Температура, К							
	298	400	600	800	1000	1200		
(25)	- 28,83	- 29,33	- 30,30	- 31,28	- 32,26	- 33,24		
(26)	- 56,69	- 57,97	- 60,46	- 62,96	- 65,46	- 67,96		
(27)	- 81,35	- 81,56	- 81,77	- 81,88	- 81,94	- 81,98		
(28)	- 95.39	- 95.13	- 94.49	- 93.79	- 93.05	- 92.31		

Таблица 4 Значение  $\Delta G_T^0$  реакций образования различных оксидов металлов (кДж)

No	Температура, К						
реакции	298	400	600	800	1000	1200	
(29)	- 2117,93	- 2062,68	- 1956,33	- 1851,80	- 1748,33	- 1654,47	
(30)	- 525,66	- 507,37	- 472,04	- 437,35	- 403,18	- 369,42	
(31)	- 1026,89	- 974,51	- 872,94	- 773,05	- 674,66	- 577,62	
(32)	- 244,30	- 234,57	- 210,00	- 184,76	- 159,63	- 133,98	
(33)	- 1014,17	- 970,68	- 869,08	- 767,38	- 669,22	- 573,54	
(34)	- 1480,69	- 1413,75	- 1260,53	- 1106,04	- 954,15	- 802,88	
(35)	- 214,84	- 205,36	- 187,32	- 169,96	- 153,11	- 136,65	
(36)	- 373,18	- 359,54	- 335,88	- 314,98	- 295,86	- 277,89	
(37)	- 68,47	- 59,50	- 43,85	- 30,08	- 17,64	- 6,20	
(38)	172,34	184,54	205,82	224,39	240,98	256,03	
(39)	- 15,71	- 10,64	4,09	18,88	33,14	47,63	
(40)	- 99,78	- 74,95	- 12,70	47,17	101,86	152,91	
(41)	- 54,56	- 35,08	12,02	57,90	101,23	143,40	
(42)	13,76	18,57	26,77	33,68	39,66	44,97	

ляются следующие оксиды:  $Gr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и NiO, образование которых в аппарате происходит, скорее всего, по реакциям (29, 32, 35).

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

$$MgO + Cr2O3 = MgO \cdot Cr2O3; (43)$$

$$MgO + Fe_2O_3 = MgO \cdot Fe_2O_3;$$
 (44)

$$MgO + NiO = MgO \cdot NiO;$$
 (45)

$$CaO + Cr2O3 = CaO \cdot Cr2O3; (46)$$

$$CaO + Fe2O3 = CaO \cdot Fe2O3; (47)$$

$$CaO + NiO = CaO \cdot NiO.$$
 (48)

Согласно данным табл. 5, 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 49–54, согласно данным маловероятно. Следовательно, оксиды металлов не будут влиять на прочность адсор-

бента, а будет происходить только дезактивация внешней поверхности сорбента, приводящей к снижению степени улавливания.

$$3 \text{ CaCl}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 = 3 \text{ CaO} + 2 \text{ CrCl}_3;$$
 (49)

$$3CaCl_2(\mathfrak{R}) + Cr_2O_3 = 3 CaO + 2 CrCl_3;$$
 (50)

$$3CaCl_2 + Fe_2O_3 = 3 CaO + 2 FeCl_3;$$
 (51)

$$3CaCl_2(x) + Fe_2O_3 = 3 CaO + 2 FeCl_3;$$
 (52)

$$CaCl_2 + NiO = CaO + NiCl_2; (53)$$

$$CaCl_2(\mathfrak{R}) + NiO = CaO + NiCl_2.$$
 (54)

Доказательством изменения сорбционных свойств адсорбента может служить протекание следующих реакций [9]:

$$2 \text{ MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{PtO}_2 = 2 \text{ MgO} \cdot \text{PtO}_2 + 2 \text{ Cr}_2\text{O}_3; (55)$$

$$2 \text{ MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PtO}_2 = 2 \text{ MgO} \cdot \text{PtO}_2 + 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3; (56)$$

$$2 \text{ MgO} \cdot \text{NiO} + \text{PtO}_2 = 2 \text{ MgO} \cdot \text{PtO}_2 + 2 \text{ NiO}; (57)$$

$$MgO \cdot Cr_2O_3 + Rh_2O_3 = MgO \cdot Rh_2O_3 + Cr_2O_3;$$
 (58)

$$MgO \cdot Fe_2O_3 + Rh_2O_3 = MgO \cdot Rh_2O_3 + Fe_2O_3;$$
 (59)

$$MgO \cdot NiO + Rh_2O_3 = MgO \cdot Rh_2O_3 + NiO;$$
 (60)

$$4\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{PtO}_2 = 4 \text{ CaO} \cdot \text{PtO}_2 + 4 \text{ Cr}_2\text{O}_3; (61)$$

$$4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PtO}_2 = 4\text{ CaO} \cdot \text{PtO}_2 + 4\text{ Fe}_2\text{O}_3$$
; (62)

Таблица 5 Значение  $\Delta G_{\mathrm{T}}^{0}$  реакций взаимодействия компонентов адсорбента с оксидами металлов (кДж)

No	Температура, К						
реакции	298	400	600	800	1000	1200	
(43)	- 98,07	- 99,12	- 101,19	- 103,25	- 105,31	- 107,37	
(44)	- 214,95	- 217,01	- 220,80	- 223,61	- 226,09	- 229,02	
(45)	- 48,95	- 48,84	- 45,11	- 38,00	- 28,38	- 16,76	
(46)	- 40,19	- 39,77	- 38,40	- 36,81	- 35,17	- 33,56	
(47)	- 39,48	- 40,21	- 41,65	- 43,08	- 44,51	- 45,94	
(48)	- 21,04	- 21,46	- 22,28	- 23,10	- 23,92	- 24,74	
(49)	523,84	528,67	538,52	548,23	557,34	565,59	
(50)	463,55	478,55	516,86	562,08	611,05	661,94	
(51)	492,41	488,54	476,81	462,22	446,48	430,61	
(52)	432,12	432,75	433,88	435,09	436,37	437,72	
(53)	102,68	103,83	106,38	109,24	112,33	115,61	
(54)	82,58	87,12	99,16	113,86	130,24	147,72	

Таблица 6 Значение  $\Delta G_{\rm T}^{\,0}$  реакций взаимодействия компонентов адсорбента с платиноидами (кДж)

No	Температура, К						
реакции	298	400	600	800	1000	1200	
(55)	40,80	39,48	35,84	31,76	27,59	23,45	
(56)	39,38	40,38	42,34	44,30	46,26	48,22	
(57)	2,50	2,87	3,61	4,34	5,08	5,82	
(58)	11,36	10,44	8,09	5,53	2,91	0,32	
(59)	10,66	10,89	11,34	11,80	12,25	12,70	
(60)	- 7,79	- 7,87	- 8,02	- 8,18	- 8,34	- 8,50	
(61)	243,51	245,76	250,17	254,59	259,01	263,43	
(62)	711,00	717,30	728,62	736,04	738,11	734,03	
(63)	47,00	44,63	25,85	- 6,42	- 48,72	- 99,01	
(64)	41,38	41,16	40,72	40,29	39,85	39,41	
(65)	158,25	159,04	160,33	161,65	162,63	163,06	
(66)	- 7,75	- 9,12	- 15,36	- 24,97	- 37,08	- 51,20	
(67)	41,57	41,26	40,64	40,03	39,41	38,79	
(68)	158,45	159,14	160,25	161,65	162,63	163,06	
(69)	- 7,75	- 9,12	- 15,36	- 24,97	- 37,08	- 51,20	

(69)

 $4 \text{ CaO} \cdot \text{NiO} + \text{PtO}_2 = 4 \text{ CaO} \cdot \text{PtO}_2 + 4 \text{ NiO};$ (63) $CaO \cdot Cr_2O_3 + Rh_2O_3 = CaO \cdot Rh_2O_3 + Cr_2O_3;$ (64)CaO •  $Fe_2O_3 + Rh_2O_3 = CaO • Rh_2O_3 + Fe_2O_3$ ; (65)  $CaO \cdot NiO + Rh_2O_3 = CaO \cdot Rh_2O_3 + NiO;$ (66) $CaO \cdot Cr_2O_3 + 3 PdO = CaO \cdot 3 PdO + Cr_2O_3;$  (67)  $CaO \cdot Fe_2O_3 + 3 PdO = CaO \cdot 3 PdO + Fe_2O_3$ ; (68)  $CaO \cdot NiO + 3PdO = CaO \cdot 3PdO + NiO.$ 

Как видно из табл. 6, лишь оксид никеля (II), возможно не оказывает влияния на образование бинарных оксидных соединений благородных металлов (реакции 60, 66 и 69).

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 [10].

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

Для того, чтобы наиболее подробно изучить механизм этих взаимодействий, необходимо провести дополнительные физико-химические исследования.

Выводы и предложения. Выбран алгоритм расчета и предложены методики для определения стандартных термодинамических характеристик сложных оксидных соединений кальция и магния с благородными металлами.

Термодинамический анализ реакций образования сложных соединений металлов платиновой группы с оксидами щелочноземельных металлов позволил установить эффективность использования этих оксидов в качестве основных компонентов адсорбента.

## Список литературы:

- 1. Андерсен Дж. Структура металлических катализаторов. Москва: Мир, 1978. 345 с.
- Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. Москва: Химия, 1970. 494 с.
- 3. Бруштейн Е.А., Ященко 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». Киев, 2006. С. 215.
- Дейнека Д.Н., Гринь Г.Й., Лавренко А.А., Ќозуб П.А. Дериватографический анализ взаимодействия металлов платиновой группы с компонентами поглотительной массы. Труди Шостої Всеукраїнської конференції «Сучасні проблеми хімії». Київський університет, 2005. С. 21.
- 5. 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.
- 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: HTУ «ХПИ». 2006. № 27. C. 134–137.
- 7. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Лавренко А.А., Козуб П.А. Использование адсорбента на основе оксидов щелочноземельных металлов для улавливания тяжелых метало в различных производствах. Труди Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми і рішення у сфері поводження з небезпечними відходами». Київ: Знання України, 2006. С. 112.
- 8. 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.
- Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Лавренко А.А., Козуб П.А. Термодинамический расчет реакций взаимодействия благородных металлов с компонентами адсорбента. Труди Сьомої Всеукраїнської конференції «Сучасні проблеми хімії». Київ : Київський університет, 2006. С. 19.

  10. Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Лавренко А.А., Козуб П.А. Термодинамика реакций образования оксидов металичной проблеми.
- ллов платиновой группы. Труды V Mеждународной научно-технической конференции «Укркатализ V». Северодонецкая городская типография, 2006. С. 216.
- 11. Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. Москва : Химия, 1983. 232 с.
- 12. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / Под ред. А.Я. Лобойко. Харьков : Изд-во «Основа», 1993. 216 с.
- 13. 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.
- 14. Dixon J.K., Longfield J.E. Catalisis. Reinhold. 1969. Vol. 7. P. 72-84.

## References:

- 1. Andersen, Dzh. (1978). Struktura metallicheskikh katalizatorov [The structure of metal catalysts].
- Atroshchenko, V.I., Kargin, S.I. (1970). Tekhnologiya azotnoy kisloty [The structure of metal catalysts].
- Brushteyn, Ye.A., Yashchenko, A.V., Golovnya, Ye.V. (2006). Vliyaniye tekhnologicheskikh parametrov na effektivnost' raboty sistem dlya ulavlivaniya platinoidov v agregatakh azotnov kisloty UKL-7 [The influence of technological parameters on the efficiency of systems for the capture of platinoids in nitric acid units UKL-7]. Tezisy dokladov V Mezhdunar. Nauchno-tekhnich. konferentsii po katalizu «Ukrkataliz-V».
- Deyneka, D.N., Grin', G.I., Lavrenko, A.A., Kozub, P.A. (2005). Derivatograficheskiy analiz vzaimodeystviya metallov platinovoy gruppy s komponentami poglotitel'noy massy [Derivatographic analysis of the interaction of platinum group metals with components of the absorption mass]. Trudy Shostoyi Vseukrayins'koyi konferentsiyi «Suchasni problemy khimiyi». Kyyivs'kyy universytet.
- Deyneka, Ď.N., Hryn', H.Y., Kozub, P.A., Lavrenko, A.A. (2006). Termodynamycheskoe obosnovanye vozmozhnosty yspol'zovanyya shchelochnozemel'nykh metallov dlya ulavlyvanyya platyny [Thermodynamic substantiation of the possibility of using alkaline earth metals for the capture of platinum], Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu "Kharkivskyi politekhnichnyi instytut". Kharkiv: NTU"KhPI", no. 12, pp. 73–76.

- 6. Deyneka, D.N., Hryn', H.Y., Kozub, P.A., Lavrenko, A.A. (2006). Termodynamycheskoe obosnovanye vozmozhnosty yspol'zovanyya shchelochnozemel'nykh metallov dlya ulavlyvanyya palladyya y rodyya [Thermodynamic substantiation of the possibility of using alkaline earth metals for the capture of palladium and rhodium]. Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu "Kharkivskyi politekhnichnyi instytut". Kharkiv: NTU"KhPI", no. 27, pp. 134–137.
- 7. Deyneka, D.N., Hryn', H.Y., Lavrenko, A.A., Kozub, P.A. (2006). Yspol'zovanye adsorbenta na osnove oksydov shchelochnozemel'nykh metallov dlya ulavlyvanyya tyazhelykh metalo v razlychnykh proyzvodstvakh [Use of an adsorbent based on oxides of alkaline earth metals for the capture of heavy metals in various plants]. Proceedings of the International Scientific and Technical Conference "Problems and Solutions in the Sphere of Managing Hazardous Wastes". Knowledge of Ukraine.
- 8. Deyneka, D.N., Hryn', H.Y., Kozub, P.A., Lavrenko, A.A. (2006). Termodynamycheskyy analyz vozmozhnykh reaktsyy vzaymodeystvyya komponentov adsorbenta s oksydamy metallov [Thermodynamic analysis of possible reaction reactions of adsorbent components with metal oxides]. Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu "Kharkivskyi politekhnichnyi instytut". Kharkiv: NTU"KhPI", no. 11, pp. 99–103.
- "Kharkivskyi politekhnichnyi instytut". Kharkiv: NTU"KhPI", no. 11, pp. 99–103.

  9. Deyneka, D.N., Grin', G.I., Lavrenko, A.A., Kozub, P.A. (2006). Termodinamicheskiy raschet reaktsiy vzaimodeystviya blagorodnykh metallov s komponentami adsorbenta [Thermodynamic calculation of the reactions of interaction of noble metals with the components of the adsorbent]. Trudy Simon All-Ukrainian Conference "Modern Problems and Chemistry". Kyiv University.
- 10. Deyneka, D.N., Grin', G.I., Lavrenko, A.A., Kozub, P.A. (2006). Termodinamika reaktsiy obrazovaniya oksidov metallov platinovoy gruppy [Thermodynamics of reactions of formation of oxides of metals of the platinum group]. Proceedings of the V International Scientific and Technical Conference "Ukrkataliz-V". Severodonetsk city printing house.
- 11. Karavayev, M.M., Zasorin, A.P., Kleschev, N.F. (1983). Ammonia catalytic oxidation [Ammonia catalytic oxidation].
- 12. Loboyko I. (1993). Catalytic and mass transfer processes under pressure in the technology of inorganic substances [Catalytic and mass transfer processes under pressure in the technology of inorganic substances]. Kharkov: Publishing House Osnova.
- 13. Savenkov, A.S., Ivanov, V.V., Shapoval, L.G. (1994). The influence of the reaction medium on the loss of platinum group oxidation of ammonia [The influence of the reaction medium on the loss of platinum group oxidation of ammonia]. Noble and rare metals: Coll. inform mater international conference "BRM 94".
- 14. Dixon, J.K., Longfield, J.E. (1969). Catalisis [Catalisis]. Reinhold, no 7, pp. 72.