

ЛИТЕРАТУРА

1. Ратьковский Н. А., Тарасенко В. М., Яечко С. Э. и др. Модернизация масс-спектрометра МИ-130Б для проведения высокотемпературных исследований // Химия и хим. технологии.— Минск, 1976.— Вып. 11.— С. 105—111.
2. Ратьковский Н. А., Ашурко В. А., Урих В. А. и др. Термодинамическое исследование процессов пирообразования метафосфатов элементов IА подгруппы Периодической системы // Химия и хим. технологии.— Минск, 1976.— Вып. 10.— С. 3—25.

УДК 66.074.326-541.45

Г. Ф. Пинасв *

МЕТОД РАЦИОНАЛЬНОГО ПОДБОРА СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕЛЕКТИВНОЙ ХЕМОСОРБЦИИ ГАЗОВ

Широко известными методами прогнозирующего расчета термодинамических характеристик являются метод сравнительного расчета [1, 2] и метод электроотрицательностей [3].

Предложенный нами [4, 5] метод термохимических инкрементов сочетает преимущества обоих указанных методов и основан на использовании параметров ионов — термохимических инкрементов (ТИ), характеризующих кислотно-основные свойства катионогенов и анионогенов в реакциях образования солей. Шкала ТИ устанавливается отдельно для каждого термохимического класса солеобразных веществ и калибруется по эталонным рядам, в частности для бинарных бескислородных соединений — по хлоридам, для тройных кислородсодержащих — по сульфатам. Прогнозирующий расчет стандартной теплоты образования солей кислородсодержащих веществ из кристаллических (по возможности) оксидов можно произвести по формуле

$$-\Delta_{\text{ок}}H^{\circ} [A_m^{+} (X_n O_p)^{-}] = 285 (\alpha^{-} - \alpha^{+})(\beta^{-} - \beta^{+}), \quad (1)$$

где $-\Delta_{\text{ок}}H^{\circ} [A_m^{+} (X_n O_p)^{-}]$ — стандартная теплота образования соли $A_m^{+} (X_n O_p)^{-}$ из оксидов $A_m O_{1/2}$ и $X_n O_{p-\frac{1}{2}}$; α^{-} , β^{-} — ТИ аниона $T_n O_p^{-}$; α^{+} , β^{+} — ТИ катиона A_m^{+} в составе соли $A_m X_n O_p$. Значения β^{+} принимаем равными 0, зна-

Термохимические инкременты катионов, рассчитанные по сульфатной шкале

Катион	α^+	Катион	α^+	Катион	α^+	Катион	α^+
Ag(I)	0,716	Dy(III)	0,736	Li(I)	0,441	Sn(IV)	0,99
Al(III)	0,894	Er(III)	0,748	Lu(III)	0,779	Sb(III)	0,941
Au(III)	0,756	Eu(III)	0,713	Mg(II)	0,717	Sr(II)	0,398
Ba(II)	0,333	Fe(II)	0,760	Mn(II)	0,718	Tb(III)	0,715
Be(II)	0,867	Fe(III)	0,899	Na(I)	0,208	Th(IV)	0,836
B(III)	0,772	Ga(III)	0,909	Nd(III)	0,693	Ti(IV)	0,843
Ca(II)	0,523	Gd(III)	0,715	Ni(II)	0,782	Tl(I)	0,563
Co(II)	0,718	H(I)	1	Pb(II)	0,695	Tm(III)	0,750
Ce(III)	0,680	Hg(I)	0,780	Pd(II)	0,84	Y(III)	0,729
Cd(II)	0,744	Hg(II)	0,844	Pr(III)	0,681	Yb(III)	0,736
Cr(III)	0,660	Ho(III)	0,718	Ra(II)	0,241	Zn(II)	0,800
Cs(I)	0	In(III)	0,875	Rb(I)	0,007	Zr(IV)	0,954
Cu(I)	0,904	K(I)	0,038	Sm(III)	0,711		
Cu(II)	0,822	La(III)	0,670	Sn(II)	0,827		

чения термохимических инкрементов, рассчитанные по данным [6], приведены в табл. 1 и 2.

Уравнение (1) справедливо при условии $\alpha^+ \leq \alpha^-$ и выполняется для катионов «щелочной», или «главной», ветви ряда солей с анионом $(X_n O_p)^-$.

Для катионов «кислой» ветви данное условие нарушается и вместо (1) используем формулу

$$-\Delta_{\text{ок}} H^\circ [A_m^+ (X_n O_p)^-] \approx 0. \quad (2)$$

Условия химического равновесия между твердым хемосорбентом постоянного состава и потоком идеальных газов выражается следующим образом:

$$\Pi (p_j)^{\nu_j} = K_p = \exp(-\Delta G^\circ / RT), \quad (3)$$

где p_j — парциальные давления реагирующих газов; ν_j — алгебраические стехиометрические коэффициенты газообразных веществ; K_p — константа равновесия; ΔG° — стандартная энергия Гиббса веществ при протекании химической реакции. Если p_j больше равновесного значения, то хемосорбция возможна, в противном случае она не происходит.

Учитывая, что при хемосорбции один реагент обычно газовый, причем его алгебраический стехиометрический коэффициент [7] всегда можно принять равным

Термохимические инкременты кислородсодержащих анионов, рассчитанные по сульфатной шкале

Анион	α^-	β^-	Анион	α^-	β^-	Анион	α^-	β^-
OH^-	0,902	0,375	CO_3^{2-}	0,959	0,741	TeO_3^{2-}	1,107	0,675
ClO_4^-	1,069	1,298	SiO_3^{2-}	0,772	0,720	CrO_4^{2-}	0,898	0,926
IO_3^-	1,012	0,845	SO_4^{2-}	1,1356	1	MoO_4^{2-}	0,869	0,827
NO_3^-	0,984	1,085	SiO_4^{2-}	1,1065	0,959	WO_4^{2-}	0,880	0,806
CH_3CO_2^-	1,031	0,805	SO_3^{2-}	1,0265	0,834	PO_4^{3-}	1,087	0,759

—1, получаем условия активности и инертности хемосорбента по отношению к газовой фазе с заданным значением парциального давления хемосорбата p_j :

$$\Delta G_T^\circ \leq RT \ln(p_j/p_0) \text{ — хемосорбция возможна,} \\ \text{хемосорбент активен;} \quad (4)$$

$$\Delta G_T^\circ \geq RT \ln(p_j/p_0) \text{ — хемосорбция невозможна,} \\ \text{сорбент инертен,} \quad (5)$$

где p_0 — стандартное давление ($1,01325 \cdot 10^5$ Н/м², 1 атм).

Стандартные энергии Гиббса и энтальпии веществ при протекании реакций связаны уравнением регрессии [2], применимым к реакциям хемосорбции одного и того же газа различными оксидами:

$$\Delta G_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ + A, \quad (6)$$

где $A = [T \cdot \Delta S + (T - 298) \cdot \Delta C_p]$ — константа, равная среднему значению величин для всего ряда оксидов. В данной работе значения константы A определены для карбонатов и сульфитов с использованием реперных данных согласно [2]:

а) для карбонатов

$$A = 158,67 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,99 \text{ (кДж/моль);} \quad (7)$$

б) для сульфитов

$$A = 176,91 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,655 \text{ (кДж/моль).}$$

Проиллюстрируем предложенную теорию решением задачи, довольно типичной в технологии неорганических веществ.

Задача. Молярные доли, %, компонентов газовой фазы составляют: CO_2 — 10, SO_2 — 0,5, общее давление — $1,01325 \cdot 10^5$ Н/м² (1 атм), температура — 600 и 1000 К. Подобрать сорбенты, активные к SO_2 , позволяющие улавливать его на 90% (до остаточного содержания 0,05%), инертные к CO_2 .

Решение. Запишем (1) и (3) для энтальпии и энергии Гиббса реакций образования карбонатов и сульфитов из оксидов, переходя от грамм-эквивалентов в (1) к молям:

а) для карбонатов:

$$\begin{aligned} -\Delta_{\text{ок}} H_{298}^{\circ} &\approx 570 \cdot (0,959 - \alpha^+) \cdot 0,741 = \\ &= 422,37 (0,959 - \alpha^+); \end{aligned} \quad (9)$$

$$\Delta G_T^{\circ} = 19,14 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot \lg(0,1) = -19,1445 \cdot 10^{-3} \cdot T; \quad (10)$$

б) для сульфитов:

$$\begin{aligned} -\Delta_{\text{ок}} H_{298}^{\circ} &= 570 \cdot (1,026 - \alpha^+) \cdot 0,834 = \\ &= 475,38 (1,026 - \alpha^+); \end{aligned} \quad (11)$$

$$\Delta G_T^{\circ} = 19,14 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot \lg(5 \cdot 10^{-4}) = -63,196 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad (12)$$

Объединим (9) — (12) с (4) — (8) и учтем (4) и (5):

а) условие инертности оксидов к диоксиду углерода:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^{\circ} &= -422,37 (0,959 - \alpha^+) + 158,67 \cdot 10^{-3} \cdot T + \\ &+ 2,99 \geq -19,1445 \cdot 10^{-3} \cdot T \end{aligned}$$

или

$$\alpha^+ \geq 0,959 - (177,815 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,99) / 422,37. \quad (13)$$

При $T = 600$ К из (13) получаем $\alpha^+ \geq 0,699$, а при $T = 1000$ К $\alpha^+ \geq 0,530$;

б) условие активности оксидов к диоксиду серы:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^{\circ} &= -475,38 (1,026 - \alpha^+) + 176,91 \cdot 10^{-3} \cdot T + \\ &+ 2,655 \leq -63,196 \cdot 10^{-3} \cdot T \end{aligned}$$

или

$$\alpha^+ \leq 1,026 - (240,1 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,655)/475,38. \quad (14)$$

При $T = 600$ К из (14) получаем $\alpha^+ \leq 0,717$, при $T = 1000$ К $\alpha^+ \leq 0,515$.

Сопоставив полученные результаты, видим, что при 600 К задача разрешима, если выберем оксид, характеристика α^+ которого удовлетворяет условию

$$0,699 \leq \alpha^+ \leq 0,717. \quad (15)$$

Данные табл. 1 свидетельствуют, что условию (15) удовлетворяют MgO и MnO ($\alpha^+ \approx 0,717$) и оксиды РЗЭ: Sm_2O_3 ($\alpha^+ = 0,711$), Gd_2O_3 ($\alpha^+ = 0,715$), Eu_2O_3 ($\alpha^+ = 0,713$).

Полученный результат в отношении MgO подтверждается наблюдениями и хорошо известен. Относительно остальных оксидов он новый и при необходимости может быть проверен экспериментально, однако объем такого эксперимента намного меньше, чем при полном переборе оксидов.

При 1000 К имеем формально несовместимые неравенства $0,530 \leq \alpha^+ \leq 0,515$.

Однако (13) и (14) являются приближенными выражениями, так как α^- и β^- определены с погрешностью около $\pm 0,02$, которая соответствует и погрешности решения. С учетом этого в качестве решения при 1000 К можно принять $\alpha^+ = \frac{0,515 + 0,530}{2} \pm 0,02 = 0,52 \pm 0,02$.

В данный интервал значений α^+ попадает только CaO. Эксперимент показывает, что CaO действительно взаимодействует с SO_2 , но в присутствии O_2 происходит значительная сульфатизация оксида. Поэтому вместо сульфита образуется сульфат.

Полученный результат свидетельствует о практической применимости предлагаемого метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпетьянц М. Х. Методы сравнительных расчетов физико-химических свойств.— М., 1964.— 260 с.
2. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.— М., 1970.— 520 с.
3. Полинг Л. Природа химической связи.— М., 1947.— 420 с.
4. Пинаев Г. Ф. Прогнозирование теплот образования трехзамещенных ортофосфатов и других средних солей кислородных кислот // Физико-химическое исследование фосфатов: 4-я Всесоюз. конф. Тез. докл.— Минск, 1976.— С. 227—228.

5. Пинаев Г. Ф. Метод термодинамических инкрементов в термодинамическом и технологическом прогнозировании // Математические методы химической термодинамики.— Новосибирск, 1982.— С. 186—192.

6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд. В 4 т. / Отв. ред. В. П. Глушко.— М., 1980—1982.

7. Пинаев Г. Ф., Печковский В. В. Основы теории химико-технологических процессов.— Минск, 1973.— С. 42.

УДК 541.13

В. И. Асташко, И. Б. Бутылина, В. В. Романовский

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ИОДАТА НАТРИЯ

При определенных условиях для окисления иодида могут успешно применяться аноды из графита [1]. Поэтому представляет интерес изучить эффективность графита при получении иодата натрия.

В исследовании использовался метод математического планирования экстремальных экспериментов по плану Хартли типа 2^5 [2] (табл. 1). Опыты проводили в термостатируемом электролизере вместимостью 0,5 л с графитовым анодом и катодом из стали X18H10T одинаковой площади, фиксированных на расстоянии $8 \cdot 10^{-3}$ м. Растворы готовились на дистиллированной воде из реактивов марки «хч». Перемешивание электролита с постоянной скоростью осуществлялось с помощью магнитной мешалки. Источником тока служил блок стабилизированного питания типа Б5-46, напряжение измерялось цифровым вольтметром В7-27. Анализ раствора, определение выхода по току иодата (экспериментального η_a и расчетного η_p) и удельных энергозатрат \mathcal{E} осуществляли по стандартным методикам.

На основании опытных данных (табл. 2) получено уравнение регрессии зависимости выхода по току от варьируемых параметров, адекватно описывающее поверхность отклика:

$$\begin{aligned} \eta_p = & 94,064 + 1,124X_1 - 0,868X_2 + 2,875X_3 + \\ & + 0,015X_4 + 1,665X_5 + 0,69X_1^2 + 0,275X_2^2 - \\ & - 3,901X_3^2 - 2,06X_4^2 - 0,71X_5^2 + 0,234X_1X_2 - \end{aligned}$$